

Année 1936

N°

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

P. ANZIANI

Assistant délégué Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE : Sur la vitesse de formation des oximes, phénylhydrazones, semicarbazones.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 Octobre 1936 devant la Commission d'examen

Président . . .	MM. TRAVERS
Examineurs . }	CORNUBERT
	DE MALLEMANN

NANCY
IMPRIMERIE GEORGES THOMAS
Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage
1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

PAR

P. ANZIANI

Assistant délégué Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Nancy

1^{re} THÈSE : Sur la vitesse de formation des oximes, phénylhydrazones, semicarbazones.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Octobre 1936 devant la Commission d'examen

Président . . .	MM. TRAVERS
Examineurs . }	CORNUBERT
	DE MALLEMANN

NANCY

IMPRIMERIE GEORGES THOMAS

Angle des rues de Solignac et Henri-Lepage

1936

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen: M. CORNUBERT

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire: M. LEAU

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, GUYOT,
DARMOIS E., GUTTON, CROZE, VAVON, DARMOIS G.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE, DELATOUR,
RICHARD, FRIEDEL

Professeurs:

MM. CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
BOURION	Chimie physique et Electrochimie
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N.	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie organique.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
N.	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
CHEVALLIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.
JOLY	Géologie de Lorraine.

Maîtres de conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de cours:

M. DUBREIL	Analyse supérieure.
------------------	---------------------

Secrétaire: N.



A MA FEMME

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A mon Maître

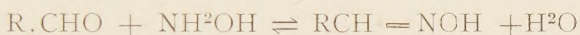
M. G. VAVON

Professeur de Chimie organique
à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueux hommage.

HISTORIQUE DE L'OXIMATION

Lorsqu'on fait agir de l'hydroxylamine sur une aldéhyde ou une cétone on obtient une oxime par élimination d'eau entre l'oxygène carbonyle et deux hydrogènes de l'hydroxylamine suivant l'équation



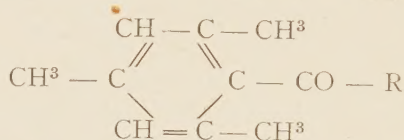
Cette réaction est reversible, elle a une limite et comme beaucoup de réactions de la chimie organique, elle n'est pas instantanée, sa vitesse dépend sans doute de plusieurs facteurs parmi lesquels le plus important est le facteur stérique. On a pu en effet mettre en évidence l'influence de la structure sur la facilité plus ou moins grande qu'ont les cétones à donner des oximes. On sait que lorsqu'on accumule des radicaux sur les carbones voisins du groupement carbonyle la difficulté d'obtenir l'oxime va en croissant avec le nombre et la ramification des radicaux jusqu'au point d'annuler la réaction dans certains cas.

C'est KEHRMANN qui le premier a donné la notion d'empêchement stérique. A la suite de travaux sur les quinones, il a fait les constatations suivantes (1): 1° les quinones monosubstituées donnent avec le chlorhy-

(1) KEHRMANN, *J. pr. ch.*, 1889, t. 40, p. 257.

drate d'hydroxylamine, une monoxime, sur le CO qui n'est pas voisin du radical, avant de donner une dioxime; 2° les quinones bisubstituées en 2-6 ne donnent qu'une monoxime tandis que leurs isomères en 2-5 donnent une dioxime; 3° les quinones tétrasubstituées ne donnent plus rien. KEHRMANN interprète ces résultats en admettant que les groupes voisins du carbonyle diminuent la facilité de réaction par suite de l'encombrement stérique.

On peut attribuer à la même cause, l'échec de Victor MEYER (2) dans l'obtention des oximes d'une série de cétones dérivées du mésitylène, du type



R étant CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 (n et i)
 C^6H^5 , CH^2Cl , CHCl^2 , CCl^3 .

Ici deux radicaux du mésitylène agissent comme ceux situés en ortho dans les quinones de KEHRMANN.

Plus tard HALLER et BAUER, ayant fait un grand nombre de cétones par la méthode à l'amidure de sodium, observent que certaines d'entre elles ne donnent plus d'oxime. Ce sont des cétones dérivées de la propanone par remplacement de 5 ou 6 hydrogènes par des radicaux méthyle et éthyle (3), ainsi que des tétra, penta et hexaméthylheptanones (4), des acéto-

(2) V. MEYER, *D. ch. G.*, 1896, t. 29, p. 830.

(3) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1910, t. 150, p. 852.

(4) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1913, t. 156, p. 1294.

phénones trisubstituées (5) la diméthylallyl = la méthyléthylallyl = la diéthylallyl = l'éthylallyl = la triallylacétophénone. HALLER attribue à l'empêchement stérique l'inaptitude qu'ont ces cétones à réagir sur l'hydroxylamine (6). Par la même méthode à l'amidure de sodium, M. CORNUBERT a obtenu des cyclohexanones ayant trois ou quatre substitutions en ortho, qui masquent complètement le carbonyle vis-à-vis de ses réactifs, en particulier de l'hydroxylamine (7). Ce sont les triallyl = et tétraallylcyclohexanones, les α méthyl, diallyl = et triallylcyclohexanones, les β méthyl, triallyl = et tétraallylcyclohexanones, les $\alpha\alpha'\alpha'$ tétrapropylcyclohexanones, les β méthyltétrapropyl = et les γ méthyltétrapropylcyclohexanones.

En dehors de ces cas limites où une accumulation massive des radicaux arrête complètement la réaction d'oximation il en est, pour lesquels, l'influence n'est marquée que par une diminution de vitesse.

L'étude quantitative de l'empêchement stérique relative à la formation des oximes a été entreprise par PETRENKO KRITCHENKO (8) en 1901. Il a fait agir sur une molécule de cétone, une molécule de sulfate d'hydroxylamine préalablement neutralisé par un équivalent de baryte, le tout en solution hydroalcoolique à 50 % de concentration 0,01 N et à 15-17°. Après une heure, il titre la quantité d'hydroxylamine.

(5) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 825.

(6) HALLER, *Bull. Soc. Ch.*, 1922, t. 31, p. 1073.

(7) CORNUBERT, *C. R.*, 1914, t. 158, p. 1900; *Ann. Ph. et Ch.*, 1921, t. 16, p. 111.

(8) PETRENKO KRITCHENKO, *D. ch. G.*, 1901, t. 34, p. 1702.

qui n'a pas réagi, au moyen d'un acide en présence de méthylorange comme indicateur et il en déduit le % d'oxime formée. Ces mesures lui montrent que les radicaux réduisent la vitesse de réaction d'autant plus fortement qu'ils sont plus près de la fonction cétone, résultats qu'il compare à ceux obtenus par MENSCHUTKINE dans l'éthérification des alcools.

Quelques années plus tard (9), le même auteur recommence des mesures plus précises. Il opère dans les mêmes conditions après avoir apporté un soin particulier à la purification des réactifs et du solvant et cette fois il titre l'hydroxylamine par oxydation à l'iode suivant la méthode donnée par MEYERINGH. Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Cétones	% d'oxime formée après une heure
$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$	82
$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	79,2
$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^7$	74,6
$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$	37,9
$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^7$	36,8
$\text{C}^3\text{H}^7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^7$	31,4
$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^{13}$	67,6
$\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^7 \text{ iso}$	33
$\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^3\text{H}^7 \text{ iso}$	28,9
$\text{C}^6\text{H}^{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3$	9,2

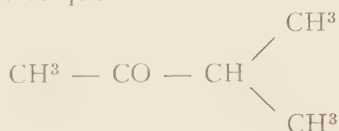
(9) PETRENKO KRITCHENKO, *D. ch. G.*, 1906, t. 39, p. 1452.

Cétones	% d'oxime formée après une heure
$C^6H^5 - CHO$	85
$CHO - CH \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}$	76,7
Cycloheptanone	44,2
Cyclohexanone	92
Cyclopentanone	61,8
$CH^2 - CH^2$	
$CH^2 - CH - CO - CH^2 \cdot CH^3$	32,4
$CH^3 - CO - CH \begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{array}$	9,1

Ce tableau montre que les cétones cycliques vont plus vite que les cétones linéaires à même nombre d'atomes de carbone, exception faite pour



qui va moins vite que



L'auteur attribue ce fait à ce que les atomes retenus dans le cycle sont maintenus fixés en dehors de la zone d'influence sur CO tandis que dans une cétone à chaîne ouverte certains atomes peuvent se rapprocher du carbonyle, encombrer l'espace voisin et diminuer son aptitude fonctionnelle. Si donc l'on considère l'angle formé par les valences des carbones voisins de la fonction cétone, on peut prévoir que plus l'angle sera grand, plus l'influence des carbones se manifesterà sur l'oxygène du carbonyle et plus sera faible la capacité de réaction du groupement cétonique, d'où une vitesse décroissante dans les cycles en $C^5 - C^6 - C^7$, mais ceci n'est que partiellement vérifié, la cyclohexanone réagissant plus rapidement que la cyclopentanone.

Vers la même époque, STEWART (10) entreprend aussi l'étude de la vitesse de formation des oximes afin de voir si l'empêchement stérique est le seul facteur du problème. Il fait des mesures à 0° en solution hydroalcoolique de concentration N/24 avec le sulfate d'hydroxylamine qu'il titre à l'iode en présence de phosphate disodique. Il détermine le pourcentage d'oxime formée chaque dix minutes qu'il donne dans le tableau suivant :

Cétones	10'	20'	30'	40'
Acétone	45,1	49,7	50	50
Méthyléthylcétone	36,6	39,2	39,2	39,2
Méthylpropylcétone	34,7	37,3	39,9	41,2
Méthylisopropylcétone ..	31,4	31,5	32	31
Acétonylacétone	19	30	35	39
Pinacoline	12,9	17	24,5	24,5

(10) STEWART, *Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 410.

Dans ce tableau apparaît nettement l'influence du radical méthyle quand il est substitué sur le carbone voisin du groupement carbonyle (acétone, méthyléthyl = méthylisopropylcétone, pinacoline).

L'année suivante, STEWART (11) publie un mémoire dans lequel il attribue les différences de vitesse de réaction des cétones, non plus à l'empêchement stérique, mais à la tautomérie; il admet que lorsqu'une molécule passe de la forme émol à la forme cétone, le CO est naissant et possède une activité plus grande que celle qu'il a habituellement; donc toute cétone qui donnera facilement un émol, par conséquent un carbonyle naissant, sera active. Cette théorie explique très bien que les cétones cycliques réagissent plus rapidement que les cétones grasses parce qu'elles donnent plus facilement un émol et d'autre part elle explique que certaines cétones, comme l'acétylacétate d'éthyle réagissent plus vite que ne le prévoit la théorie de l'empêchement stérique. Mais, plus tard, à la suite d'une polémique avec PETRENKO KRITCHENKO, STEWART (12) revient à la théorie de l'empêchement stérique, seulement pour lui cette théorie est insuffisante, il existe deux facteurs qui interviennent dans ces réactions: 1° l'empêchement stérique; 2° la capacité de réaction du groupement. Il ne voit dans l'hypothèse du carbonyle naissant qu'un complément à la théorie de l'empêchement stérique.

En 1923, MM. VAVON et IVANOFF ont montré par l'étude de quatre cétones isomères que la vitesse de

(11) STEWART, *Chem. Soc.*, 1906, t. 89, p. 459.

(12) STEWART, *J. f. pr. Ch.*, 1911, t. 83, p. 194.

réaction de celles-ci sur l'hydroxylamine est d'autant plus faible, que le nombre des radicaux situés sur le carbone voisin du carbonyle est plus grand. Ils ont trouvé qu'après 100 minutes la quantité d'oxime formée à 0° est de :

43,4 pour $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{C}^3\text{H}^7$

16,2 pour $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{C}^3\text{H}^7 \\ \diagup \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$

10,8 pour $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \\ \diagup \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$

0 pour $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \diagdown \\ \text{CH}^3 - \text{C} - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^3 \end{array} \\ \diagup \\ \text{CH}^3 \end{array}$

Enfin en 1932 RUZICKA (13) reprend l'étude comparative des cétones cycliques et des cétones aliphatiques au point de vue de leur vitesse de réaction avec l'hydroxylamine et utilise pour cette étude le dosage de l'hydroxylamine par l'iode en présence d'un mélange tampon composé de phosphate bisodique et de phosphate monopotassique ayant un p_H de 7,5. Il donne dans un tableau le pourcentage de cétone trans-

(13) RUZICKA, *Helv. Ch. Acta*, 1932, t. 15, p. 8.

formée en une heure à 15° en solution hydroalcoolique à 50 % à la concentration 0,01 N.

Nombre d'atomes de C	Cétone	%
3	Acétone	76
4	Méthyléthylcétone	79
5	Méthylpropylcétone	75
6	Méthylhexylcétone	76
16	Méthyltétradécylcétone	70
5	Diéthylcétone	44
6	Ethylpropylcétone	44
7	Dipropylcétone	33
8	Propylbutylcétone	37
15	Diheptylcétone	43
5	Cyclopentanone	77
6	Cyclohexanone	98
7	Cycloheptanone	63
8	Cyclooctanone	40
15	Cyclopentadecanone	70

L'observation de ces résultats amène l'auteur aux conclusions suivantes :

1° La facilité de réaction des cétones aliphatiques dépend beaucoup de la situation du groupe cétonique dans la chaîne ;

2° Les méthylcétones réagissent plus facilement que leur isomères avec position centrale du carbonyle.

3° Les cétones cycliques réagissent toujours plus facilement que les cétones aliphatiques correspondantes avec même nombre d'atomes de carbone et carbonyle central.

Dans une thèse d'Université présentée à Nancy en 1927, nous avons étudié les vitesses de formation d'oximes de quelques cyclohexanones monosubstituées. Nos mesures furent effectuées à 0°, 39°, 69° en solution 0,01 N d'une part avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, d'autre part avec la base libre. En des temps déterminés, nous titrions soit l'acide chlorhydrique libéré par la formation d'oxime dans le premier cas, soit l'hydroxylamine restante dans le deuxième, en nous servant de bleu de bromophénol comme indicateur, le chlorhydrate et l'oxime formée étant neutres à ce dernier.

Dans tous les cas nous avons constaté que l'oximation se fait plus rapidement avec le chlorhydrate qu'avec la base, mais que la limite est plus basse. Nous donnons ici un tableau des résultats obtenus avec l'hydroxylamine libre en indiquant le temps en minutes nécessaire à la formation de 50 % d'oxime.

Cétones		Temps en minutes à 0°	Temps en minutes à 39°	Temps en minutes à 69°
Cyclohexanone		7	»	»
Orthométhyl cyclohexanone		60	»	»
Metaméthyl —		7	»	»
Paraméthyl —		7	»	»
Orthoéthyl —		10980	2460	»
Orthoallyl —		120	»	»
Orthopropyl —		300	90	»
Parapropyl —		4	»	»
Orthoisopropyl —		»	2880	1140
Orthocyclohexylidène —		»	202	»
Orthocyclohexyl —		»	2426	473
Diméthyl — sym. . . .		»	2500	»
Diméthyl — dis. . . .		»	820	»
Menthone		»	1710	775

Ces résultats sont bien en accord avec la théorie de l'empêchement stérique. En effet on voit que la cyclohexanone, dont le groupe carbonyle n'est gêné par aucun radical, réagit plus rapidement sur l'hydroxylamine que les cyclohexanones substituées. Dès qu'un radical méthyle est introduit en ortho de la fonction cétone, il y a un ralentissement dans la vitesse de formation d'oxime et ce ralentissement s'accroît à mesure qu'on remplace le radical méthyle par d'au-

tres plus encombrants; ainsi le radical isopropyle a une influence plus grande que le propyle puisqu'à une même température, le rapport des vitesses entre la propylcyclohexanone et l'isopropylcyclohexanone est de l'ordre de trente.

Si le radical contient une double liaison, la vitesse de réaction est augmentée: l'orthoallylcyclohexanone réagit plus rapidement que l'orthopropyl = et l'orthocyclohexylidène = plus rapidement que l'orthocyclohexyl = Si l'on considère des isomères de position on voit que plus le radical s'éloigne du carbonyle, plus la vitesse de réaction augmente; la méta et la paraméthylcyclohexanone vont plus vite que l'orthométhyl = et leurs vitesses sont de l'ordre de grandeur de celle de la cyclohexanone; le radical étant petit et éloigné a une influence presque nulle, il en est de même pour l'ortho et la parapropylcyclohexanone.

Si maintenant on introduit un deuxième radical méthyle en ortho, on constate que quand deux méthyles sont en $\alpha\alpha$ la vitesse est plus grande que lorsqu'ils sont en $\alpha\alpha'$.

L'orthoéthylcyclohexanone qui figure dans le tableau a une vitesse de réaction beaucoup plus petite que celle de l'isopropylcyclohexanone; ce fait est contraire à ce que prévoit la théorie et motiva une étude plus approfondie de cette cétone qui fut reconnue par MM. VAVOX et MITCHEVITCH comme étant une éthylcyclopentylcétone $C^2H^5 - CO - C^3H^9$.

Cette cétone provenait de l'oxydation chromique d'un alcool considéré jusqu'à cette époque comme étant de l'éthylcyclohexanol, obtenu par action de la

chlorhydrine du cyclohexanol sur le magnésien du bromure d'éthyle.

Dans cette réaction il se produit une rupture du cycle en C^6 qui donne de l'éthylcyclopentylcarbinol $C^2H^5 - CHOH - C^5H^9$ identique à celui que l'on obtient par action de l'aldéhyde propylique sur le magnésien du bromure de cyclopentyle (14).

Le présent travail apporte une nouvelle contribution à l'étude de l'oximation. Nous montrerons que la vitesse de réaction des aldéhydes et des cétones sur l'hydroxylamine ne dépend pas uniquement de la structure de la molécule, mais encore du p_H du milieu où s'effectue la réaction, et que, dans un milieu de même p_H , l'influence des radicaux varie dans le sens de leur encombrement stérique.

Le premier chapitre contient l'étude de l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les cétones et les aldéhydes en présence de quantités variables de soude.

Le deuxième chapitre est consacré à la comparaison entre elles d'un certain nombre d'acétophénone substituées, ainsi qu'à l'étude de conditions favorables pour l'obtention d'oximes, ce qui a permis d'en préparer quelques-unes que l'on n'avait pu obtenir par les méthodes courantes.

Dans le troisième chapitre nous donnons quelques mesures d'oximation dans des milieux tampons de p_H variés. Cette étude est précédée de la mise au point d'une méthode de dosage de l'hydroxylamine par

(14) VAVON et MITCHOVITCH, *Bull. Soc. Ch.*, 1929, t. 45, p. 961.

l'iode, la méthode acidimétrique ne pouvant être employée.

En dernier lieu nous étudierons le comportement de la phénylhydrazine et de la semicarbazide vis-à-vis des cétones et des aldéhydes.

Ce travail nous a été inspiré par M. VAVON et exécuté sous sa bienveillante direction. Que notre • vénéré Maître veuille bien accepter ici l'expression de notre vive gratitude et de notre respectueux dévouement.

Nous adressons également nos remerciements les plus sincères à M. TRAVERS, Directeur de l'Ecole Supérieure des Industries Chimiques, pour toutes les facilités qu'il nous a procurées au laboratoire de chimie organique.

CHAPITRE PREMIER

VITESSE D'OXIMATION DES ALDÉHYDES ET CÉTONES par le Chlorhydrate d'Hydroxylamine en présence de quantités variables de soude

K. AUWERS en 1889 (15) signale le premier que dans le cas de cétones donnant difficilement des oximes il y a avantage à opérer en milieu basique; ainsi le camphre ne donne l'oxime qu'après huit jours de contact avec des quantités équimoléculaires de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude, tandis qu'il suffit d'une heure si l'on met deux molécules de chlorhydrate et six de soude.

Des mesures précises ont été faites par BARETT et LAPWORTH (16), pour étudier l'action de la soude sur la vitesse de formation de l'oxime de l'acétone. Ils font agir sur une molécule d'acétone, une molécule d'hydroxylamine à laquelle ils ajoutent des quantités croissantes de soude - 0,2 - 0,5 - 1 molécule. Ils opèrent en 0° en solution N/40 et titrent l'hydroxyla-

(15) K. AUWERS, *D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 604.

(16) BARETT et LAPWORTH, *Ch. Soc.*, 1908, t. 93, p. 85.

mine par l'iode en présence d'acétate de soude. Voici quelques-uns de leurs résultats exprimés en % d'oxime obtenue en des temps déterminés.

	2'	5'	10' "	20'
Hydroxylamine libre	5,8	17	29,2	43,7
+ 0,25 soude	49,5	68,3	81,6	90,9
+ 1 soude	64,3	82,7	92,8	97,1
Chlorhydrate seul	16,3	28,6	40,1	57,1
0,5 chlorhydrate + 0,5 hydroxylamine	49,8	54,5	65,2	68,9

Ces auteurs constatent que la vitesse la plus faible est obtenue avec l'hydroxylamine libre et que si l'on ajoute de la soude on augmente la vitesse d'autant plus, que la quantité ajoutée est plus grande.

Au cours de nos recherches précédentes sur la vitesse d'oximation par l'hydroxylamine nous avons remarqué qu'en neutralisant le chlorhydrate d'hydroxylamine par un équivalent de soude pour avoir la base libre, on obtenait des variations de vitesse assez grandes dues à l'erreur expérimentale de une ou deux gouttes de soude en excès ou en défaut sur l'équivalent.

Ceci nous a amené à étudier systématiquement l'influence de quantités variables de soude sur la vitesse de réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les cétones.

Nous avons commencé notre étude par l'oximation des cétones, d'abord par une, puis par deux molécules

de chlorhydrate d'hydroxylamine pour une molécule de cétone et nous avons cherché qu'elle était l'influence de la température et de la concentration en alcool sur la vitesse de réaction. Nous avons ensuite généralisé nos résultats par l'étude de l'oximation de quelques aldéhydes.

OXIMATION DES CÉTONES

ACTION D'UNE MOLÉCULE DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE SUR UNE DE CÉTONE

Nous avons choisi pour cette étude cinq cétones dans différents chapitres de la chimie organique: *deux cétones aliphatiques*: la butyrone et la pinacolone; *deux aromatiques*: l'acétophénone et la benzophénone; *une cyclanique*: la cyclohexylcyclohexanone.

Nous avons opéré en solution hydroalcoolique N/20 à 0° pour les deux premières, à 25° pour l'acétophénone, à 39° pour les deux dernières. La concentration en alcool était de 50 %, sauf pour la benzophénone qui peu soluble dans ces conditions a nécessité de l'alcool à 75 %.

Nous avons fait agir sur une molécule de cétone, une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine à laquelle nous ajoutons préalablement des quantités de soude variant de zéro à deux molécules. Pour suivre la réaction on fait des prélèvements sur lesquels on titre, en présence de bleu de bromophénol, l'acide ou la base libre. La réaction se traduit en effet par l'équation



Tous ces produits, sauf l'acide chlorhydrique, sont neutres au bleu de bromophénol de sorte que la formation d'une molécule d'oxime se traduit par l'apparition d'une molécule d'acide (ou la disparition d'une molécule de base).

Mode opératoire. — On prépare les deux solutions suivantes :

A) Dans un ballon jaugé de 50 cm³, on met 5 cm³ d'une solution alcoolique N/1 de cétone, on ajoute 5 cm³ d'eau et complète au trait de jauge avec de l'alcool à 50 %.

B) Dans un autre ballon jaugé de 50 cm³ on met 5 cm³ d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine N/1 puis une quantité de soude aqueuse N/1 correspondante à celle que l'on désire, on ajoute autant d'alcool à 95° que d'eau apportée par les solutions précédentes et on complète au trait de jauge par de l'alcool à 50 %.

On porte chacune de ces solutions à la température de l'expérience. Au temps zéro on les mélange, on fait un prélèvement de 10 cm³ que l'on verse dans un erlenmeyer contenant 50 cm³ d'eau additionnée de bleu de bromophénol et on titre avec de la soude N/20 ou de l'acide N/20 suivant que la solution est acide ou basique. Dans le cas des expériences effectuées à 0° le prélèvement est versé dans une solution hydroalcoolique à 10 %, refroidie par un mélange de glace et de sel pour éviter le réchauffement de la solution pendant le titrage, ce qui accélérerait la réaction d'oximation et donnerait des résultats erronés.

Oximation de la butyrone

$$E = 142^{\circ} - 143^{\circ}$$

Température 0° - Alcool 50 % - Concentration N/20

0 Soude			0,5 Soude		
Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime	Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime
0	0,5	5	0	4	10
5	1,6	16	5	1,5	35
10	2,1	21	10	0,5 soude	55
15	2,4	24	15	0,7 —	57
30	3,1	31	25	1,1 —	61
50	3,7	37	40	1,4 —	64
170	5,5	55	60	1,7 —	67
1.465	6,7	67	90	2,0 —	70
4.020	6,7	67	1.500	2,5 —	75

0,9 Soude			0,95 Soude		
Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime	Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime
0	9,1	0	0	9,6	0
15	7,1	19	5	9,1	4
25	6,0	30	20	7,7	18
35	5,0	40	30	7,1	24
45	4,2	48	50	5,9	36
60	3,3	57	70	5,0	45
80	2,3	67	90	4,1	54
100	1,7	73	1.500	0,8	87
			5.820	0,6	89

1 Soude			1,05 Soude		
Temps en heures	c.c. acide N/20	% d'oxime	Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime
0	9,9	1	0	9,9	6
2	8,8	12	10	9,5	10
5	7,2	28	30	8,9	16
7	6,5	35	90	7,8	27
9	5,6	44	265	6,3	42
23	2,8	72	480	5,2	53
33	2,0	80	1.440	3,4	71
72	0,9	91	2.880	2,7	78
145	0,7	93	5.760	2,1	84

1,1 Soude			1,5 Soude		
Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime	Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime
0	10,4	6	0	13,2	18
15	9,4	16	5	11,5	35
40	7,7	33	10	10,5	45
60	7,1	39	15	9,7	53
120	5,7	53	25	8,7	63
180	4,8	62	50	7,5	75
360	3,5	75	70	6,9	81
1.500	1,9	91	480	5,2	98
5.760	0,9	100	3.000	4,9	100

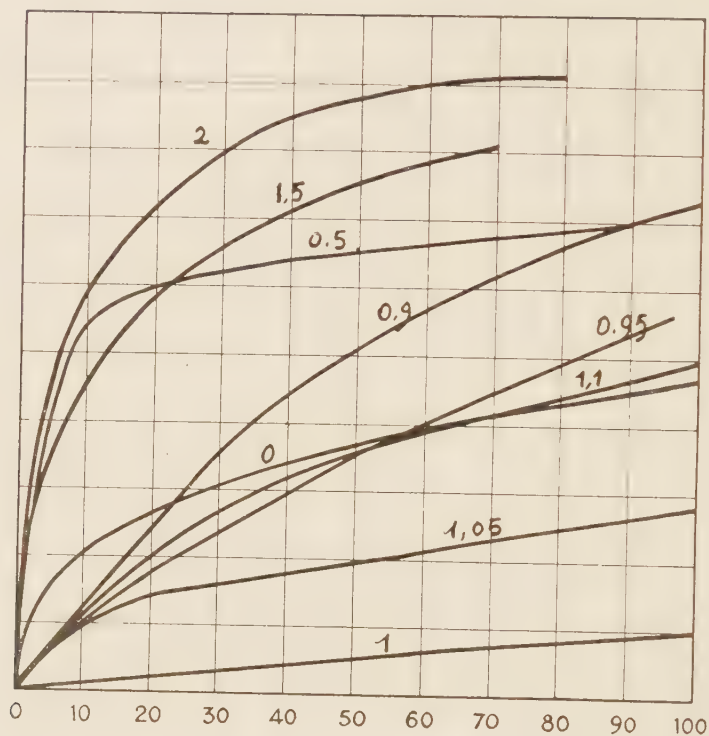
2 Soude

Temps en minutes	c.c. acide N/20	% d'oxime
0	18,0	20
5	15,4	46
10	14,1	59
15	13,3	67
25	12,4	76
40	11,5	85
80	10,9	91
480	10,1	99
3.000	9,8	100

Afin de pouvoir comparer les vitesses obtenues avec chaque concentration en soude et pour les différentes cétones étudiées, nous indiquons dans chaque cas le temps nécessaire à l'obtention de 30 % d'oxime. Nous déterminons celui-ci à l'aide de graphiques obtenus en portant en abscisse les temps et en ordonnée le pourcentage d'oxime formée.

Temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude		30
0,5	—		3
0,9	—		25
0,95	—		40
1	—		360
1,05	—		110
1,1	—		35
1,5	—		3
2	—		2



L'observation de ce tableau nous montre des *variations considérables de vitesse avec les différentes concentrations en soude*. Pour en faire ressortir l'importance nous inscrivons ces valeurs sur un graphique en portant en abscisse le nombre de molécules de soude ajouté à une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et en ordonnée les temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime.



Oximation de la pinacoline

$$E = 105^{\circ} - 106^{\circ}$$

Température 0° - Alcool 50 % - Concentration N/20

Dans le but d'alléger les tableaux nous ne donnerons plus les lectures d'acide ou de soude. Nous indiquerons seulement les temps et les quantités d'oxime formées.

0 Soude		0,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	1	0	0
15	15	10	8
25	21	25	21
40	28	45	33
70	35	65	44
140	45	110	62
320	53	180	65
520	56	1.080	71
1.440	58	3.000	73

0,9 Soude		1 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
15	1	3	3
75	10	21	23
105	14	30	30
300	34	46	41
480	49	70	56
1.440	78	118	69
1.920	83	170	80
2.880	86		

1,1 Soude		1,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	2
15	4	15	10
30	8	30	17
85	11	60	27
135	14	100	37
315	14	150	45
1.440	53	330	62
1.820	61	510	70
2.940	70	1.920	91

2 Soude	
Minutes	%
0	3
15	17
45	36
60	42
110	56
300	76
495	86
1.380	91
2.880	100

Temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude		50
0,5	—		40
0,9	—		260
1	—		1.800
1,1	—		450
1,5	—		70
2	—		30

Oximation de l'acétophénone

E = 198°

Température 25° - Alcool 50 % - Concentration N/20

0 Soude		0,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
15	20	10	6
25	26	30	22
50	37	60	40
75	44	90	53
110	53	300	73
315	65	480	75
495	65	1.440	76
1.440	65		

0,9 Soude		1 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
15	3	120	1
60	10	1.050	17
95	15	2.580	35
300	39	18.420	88
480	54		
1.440	86		

1,1 Soude		1,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	6	0	4
30	21	10	32
60	31	20	43
90	37	30	52
120	41	40	59
180	51	50	63
1.080	90	120	80
2.460	(102)	420	100

2 Soude

Minutes	%
0	10
10	49
20	62
30	71
40	76
50	79
120	92
420	(101)

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude		30
0,5	—		40
0,9	—		220
1	—		2.060
1,1	—		55
1,5	—		9
2	—		6

Oximation de la benzophénone

F = 48°

Température 39° - Alcool 75 % - Concentration N/20

0 Soude		0,5 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	2	0	2
22	36	22	30
46	50	46	47
75	58	75	66
126	65	126	72
216	65	216	77
		336	77

0,9 Soude		1 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	2
22	5	22	8
47	10	46	11
75	16	70	13
126	21	216	24
216	34	336	39
336	50		

1,5 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	7	0	6
60	24	60	25
90	34	90	35
270	64	270	70
420	75	480	90

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	960
0,5 —	1.380
0,9 —	10.800
1 —	15.000
1,5 —	80
2 —	70

Oximation de la cyclohexylcyclohexanone

$E = 136^{\circ}-138^{\circ}$ sous 15 mm.

Température 39° - Alcool à 50 % - Concentration N/20

0 Soude		0,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	4	0	3
5	16	5	28
10	23	10	46
15	30	15	55
25	34	25	63
40	41	60	67
75	50	280	72
120	55		

0,9 Soude		1 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	3	0	0
5	11	3	7
10	18	6	14
20	33	10	22
30	43	24	44
40	51	32	51
60	64	56	72
90	74	80	87
160	82		

1,1 Soude		1,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	6	0	9
5	8	5	15
15	11	15	23
30	14	30	35
60	21	45	43
105	28	60	50
165	39	90	63
1.110	87	120	71

2 Soude	
Minutes	%
0	10
5	11
15	29
30	43
45	52
60	61
90	72
120	80
360	(102)

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude	16
0,5	—	6
0,9	—	18
1	—	840
1,1	—	105
1,5	—	23
2	—	16

L'examen des tableaux indiquant les temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime en fonction de la quantité de soude ajoutée à une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine nous montre, pour les cinq cétones, *l'existence d'un maximum très accusé pour une molécule de soude*. De faibles quantités en plus ou en moins de cette molécule ont donc une influence considérable sur la vitesse. Ceci explique les variations de vitesse obtenues par RUZICKA (17) lorsque, gardant la même solution de cétone, il change sa solution d'hydroxylamine, car lors de la neutralisation d'une molécule de chlorhydrate par une de soude il est possible, d'une expérience à l'autre, de faire une erreur d'une goutte ou deux en plus ou en moins.

Ceci nous montre également qu'il ne faut pas attribuer une rigueur absolue aux valeurs trouvées dans le cas où l'on travaille avec la base libre. On a néanmoins un ordre de grandeur qui permet de comparer les cétones entre elles.

Ces tableaux indiquent aussi un minimum dans le cas des deux cétones grasses et de la cyclohexanone lorsqu'on a 0,5 molécule de soude, résultat analogue à celui trouvé par BARETT et LAPWORTH dans le cas de l'acétone (18).

Il ressort de ces mesures que *l'acidité ou la basicité du milieu, autrement dit le p_H , semblent avoir une influence très nette sur la vitesse de réaction*.

L'hydroxylamine est un corps peu stable, surtout en solution alcaline; quelques expériences à blanc nous

(17) RUZICKA, *Helv. ch. Acta*, 1932, t. 15, p. 12.

(18) BARETT et LAPWORTH, *Ch. Soc.*, 1908, t. 93, p. 85.

ont montré que ce réactif n'était pas décomposé d'une façon appréciable pendant la durée de nos essais. (Voir chapitre 2).

ACTION DE DEUX MOLÉCULES DE CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE SUR UNE DE CÉTONE

L'observation des résultats précédents nous a amené à modifier un peu notre technique. Lorsqu'on fait l'oximation par une molécule de chlorhydrate et moins de une molécule de soude, on constate que le p_H varie considérablement au cours de la réaction; ainsi avec 0,5 molécule de soude le milieu d'abord basique, devient brusquement acide dès que l'on a 50 % d'oxime formée. D'autre part cette réaction présente une limite généralement basse, de même que lorsqu'on emploie le chlorhydrate seul où cette limite ne semble pas dépasser 70 %.

Ces différentes raisons nous ont conduit à prendre pour une molécule de cétone, deux molécules de chlorhydrate et de la soude dans les mêmes proportions que dans les expériences précédentes. Voici les résultats obtenus avec l'acétophénone.

Température 25° - Alcool 50 %

Concentration N/10 en chlorhydrate, N/20 en cétone

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	3	0	0
10	23	20	19
20	29	40	30
30	37	60	40
60	50	80	46
90	56	360	87
120	61	2.880	98
1.080	88		

1,8 Soude		2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
1	10	2	12
5	38	18	58
48	96	66	97

2,2 Soude		2,8 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	15
5	22	10	58
15	31	20	76
35	42	30	85
60	51		
120	68		

4 Soude

Minutes	%
0	30
5	75
10	88
25	97

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude	20
1,2	—	40
1,8	—	216
2	—	430
2,2	—	14
2,8	—	1
4	—	ε

Nous avons remplacé l'essai avec une molécule de chlorhydrate et 0,5 de soude, par deux molécules de chlorhydrate et 1,2 de soude, au lieu de une si nous avons conservé les mêmes proportions; ceci afin d'avoir du début à la fin de la réaction, un mélange de chlorhydrate et de base qui forme tampon.

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus au chapitre précédent nous voyons que c'est encore avec la base libre que l'on a le minimum de vitesse. En doublant la concentration en hydroxylamine cette vitesse est multipliée par 4,8 avec la base, par 1,5 avec le chlorhydrate et dans ce dernier cas la limite est portée de 65 à 88.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION EN ALCOOL

Avant de poursuivre notre étude sur d'autres corps nous avons voulu nous arrêter à l'acétophénone pour chercher l'influence de la concentration de l'alcool et de la température sur la vitesse d'oximation.

Nous donnons ici deux séries de mesures à deux températures 0° et 39° avec de l'alcool à 50 % et à 80 %. Nous employons pour une molécule d'acétophénone deux de chlorhydrate et 1,2 - 1,5 - 2 - 2,2 - 2,5 molécules de soude. Pour nous mettre à l'abri d'erreurs possibles dues à une évolution des solutions d'acétophénone, nous avons fait toutes ces mesures dans un temps très court, avec une même solution alcoolique d'acétophénone fraîchement distillée.

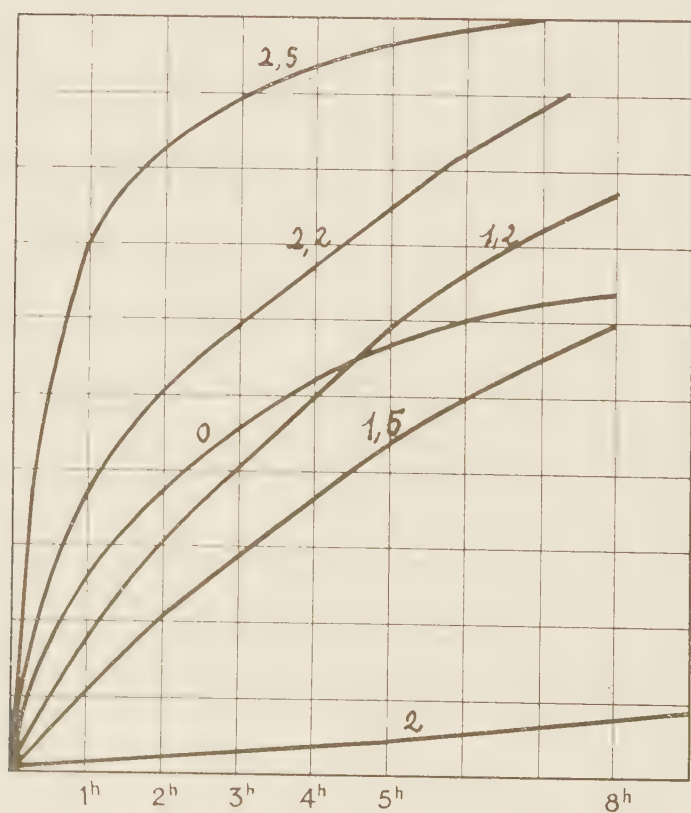
ALCOOL A 50 % Température 0°

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
10	5	0,2	6
30	16	1	17
60	26	2	30
90	33	5	60
150	41	8	77
180	57	24	99
480	64		
1.440	80		

1,5 Soude		2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
0,5	6	5	4
1	10	24	26
2	21	33	34
5	44	48	46
8	60	72	57
24	94	120	87

2,2 Soude		2,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
40	32	30	48
70	42	60	70
240	66	240	94
420	78	420	100

Si nous portons sur un graphique les valeurs des temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime en fonction des concentrations en soude, nous obtenons la courbe suivante :



Température 39°

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	0
5	17	10	26
10	35	20	46
15	47	30	60
20	53	40	70
30	62	60	80
60	70	90	87
120	72	120	91
300	72	240	93

1,5 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
10	19	1	11
20	34	2	22
30	44	5	44
40	53	8	54
60	69	22	83
90	81	47	(105)
240	93		

2,2 Soude		2,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	14
7	33	5	52
15	48	10	65
25	60	30	89
35	70	60	(106)
55	83		
105	(103)		

ALCOOL A 80 %

Température 0°

0 Soude		1,2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
0,5	14	0,75	14
1	23	1,5	25
1,5	31	4	54
4	52	7	73
7	62	23	98
23	84	47	98
48	88		
96	88		

2 Soude

Vitesse faible, de l'ordre de
celle de décomposition de
l'hydroxylamine.

Température 39°

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
5	26	10	30
10	40	20	53
15	47	30	68
20	53	40	80
30	64	60	88
60	76	90	93
120	81	120	93
180	82		

2' Soude	
Heures	%
0	0
2	6
5	12
24	44
48	71
72	88
120	(113)

Si on regarde les essais faits avec le chlorhydrate seul, on constate que dans l'alcool à 80 % la limite est plus élevée que dans l'alcool à 50 %, ceci nous a conduit à essayer l'oximation dans d'autres solutions hydroalcooliques, nous avons choisi 20 % et 95 %.

ALCOOL A 20 %		ALCOOL A 95 %	
Température 39°		Température 39°	
o Soude		o Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
5	27	5	18
10	41	10	27
20	53	20	38
30	57	40	52
60	59	60	61
120	60	90	68
1.020	60	360	83
		1.440	85

Les limites obtenues dans l'oximation de l'acétophénone à 39° par le chlorhydrate d'hydroxylamine sont donc de

60 dans l'alcool à 20°

72 — 50°

82 — 80°

85 — 95°

Ces chiffres ne sont comparables que parce qu'ils ont été trouvés à partir d'une même solution d'acétophénone fraîchement préparée; nous avons en effet constaté que dans l'alcool à 50 % avec une solution vieille d'une semaine la limite atteint 80 et qu'elle est de 100 pour une solution vieille de cinq mois.

Tableau récapitulatif indiquant en minutes les temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime d'acétophénone à différentes concentrations en soude et en alcool.

Concen- tration en alcool	Tempé- rature	Nombre de molécules de soude					
		0	1,2	1,5	2	2,2	2,5
—	—	—	—	—	—	—	—
20	39	6	—	—	—	—	—
50	39	8	12	17	170	5	1
80	39	6	10	—	900	—	—
95	39	13	—	—	—	—	—
50	0	80	120	190	1.700	42	12
80	0	84	108	—	—	—	—
50	25	20	40	—	430	14	—

Ce tableau nous montre qu'à une même température les vitesses sont peu différentes dans l'alcool à 50 % et à 80 %, sauf lorsqu'on opère avec la base libre, mais comme dans ce cas les valeurs peuvent être variables d'une expérience à l'autre, il est difficile d'en tirer des conclusions. La température a une influence assez grande sur la vitesse: en passant de 0° à 39° on trouve un coefficient de température de 1,7.

OXIMATION DES ALDÉHYDES

Les aldéhydes s'oximent très facilement, aussi toutes les mesures ont été faites à 0° en solution N/20 en aldéhyde et N/10 en chlorhydrate d'hydroxylamine. Nous avons étudié l'oximation d'une *aldéhyde grasse*: l'œnanthol, et d'*aldéhydes aromatiques*: benzaldéhyde, piperonal, paranitrobenzaldéhyde, paradiméthylaminobenzaldéhyde, ortho et paraoxybenzaldéhyde, orthovanilline et vanilline, aldéhyde thymotique. Toutes, sauf la dernière proviennent du commerce et ont subi les purifications nécessaires: des distillations pour l'œnanthol, la benzaldéhyde et l'aldéhyde salicylique, des cristallisations pour les autres; nous donnons en tête de chaque tableau les constantes de chacune d'elles.

œnanthol



A été purifié par sa combinaison bisulfiteque.

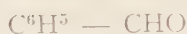
$$E = 150^\circ$$

0 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	79	0	25
5	83	5	35
30	92	10	45
		15	53
		30	68
		90	88
		300	93

2,5 Soude

Minutes	%
0	99
5	99
300	(105)

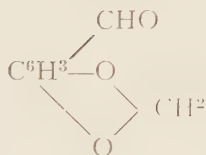
Benzaldéhyde



$$E = 170'$$

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	58	0	85
2	70	5	87
5	79	10	90
8	89	20	93
18	94	240	93
45	94		
1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	20	0	12
5	48	15	23
10	64	35	36
15	78	60	47
20	85	90	59
30	91	240	78

Piperonal



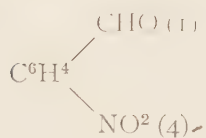
$$F = 36^{\circ}$$

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	12	0	8
5	43	5	45
10	61	10	71
15	65	20	88
20	70	40	96
70	89		

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	1	0	3
5	17	5	15
10	26	10	20
15	38	20	30
20	44	40	42
30	58	60	51
60	80	90	61
1.440	99	150	72
		1.440	(105)

2,2 Soude		2,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	37	0	62
5	70	5	91
10	81	10	99
30	97	30	100

Paranitrobenzaldéhyde



$$F = 106^{\circ}$$

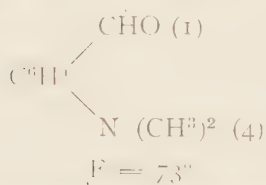
0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	57	0	17
2	89	5	36
5	96	10	52
15	97	15	68
		20	77
		30	85
		40	89
		60	93

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
5	18	2	46
10	26	5	64
15	27	9	72
20	30	24	90
40	37	48	97
60	48	72	97
80	51		
1.020	88		

2,2 Soude

Minutes	%
0	52
10	72
20	81
40	86
70	89
300	92

Paradiméthylaminobenzaldéhyde



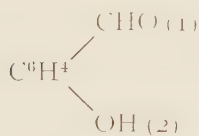
0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	2
10	25	20	15
20	32	40	32
30	44	60	44
40	48	80	59
60	55	180	78
80	63	1.140	84
180	85		

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	1	0	0
30	9	2	10
60	17	5	23
90	26	9	26
120	31	24	50
360	68	48	69
480	75	72	78
1.140	90		

2,2 Soude

Minutes	%
0	3
15	27
20	35
30	45
40	47
60	55
240	84
480	94
1.440	100

Orthooxybenzaldéhyde



$$E = 195^{\circ}$$

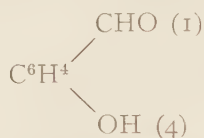
o Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	54	0	33
3	75	2	71
5	80	6	94
10	88	25	94
20	92		
960	95		

2 Soude		2,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	13	0	14
5	37	5	34
10	53	10	47
15	68	15	58
20	74	20	67
30	84	30	78
60	93	60	94
300	95	120	97

2,5 Soude		2,8 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	11	0	14
5	28	5	25
10	43	10	38
15	52	15	46
20	60	20	55
25	68	25	59
40	78	40	73
60	87	60	83
120	95	120	95

3 Soude		3,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	13	0	27
5	30	5	71
10	45	10	84
15	54	30	100
20	62		
25	68		
40	82		
60	92		
120	100		

Paraoxybenzaldéhyde



$F = 115^{\circ}$

o Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	10	0	6
3	33	5	37
6	43	10	71
12	56	15	82
32	72	20	89
		30	93
		60	95
		1.140	96

2 Soude		2,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	2
5	11	15	27
10	17	30	40
20	32	45	49
30	41	60	57
45	52	105	70
60	61	270	84
300	91	1.440	96
1.440	97		

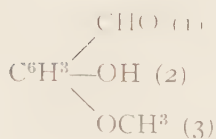
2,5 Soude		2,8 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	7	0	0
30	21	1	13
60	33	2	22
90	36	5	36
120	39	8	42
300	54	24	72
480	61	48	97
1.440	73		
2.880	86		

3 Soude		3,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	5
15	10	5	13
30	11	15	28
60	16	30	38
120	24	45	46
180	30	60	52
1.140	75	90	61
2.580	100	150	75

3,5 Soude

Minutes	%
0	11
5	33
10	41
15	48
30	61
60	76
90	82

Orthovanilline



$\text{E} = 45^\circ$

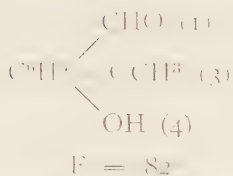
o Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	53	0	50
2	72	5	96

2 Soude		2,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	20	0	14
5	47	5	31
10	65	10	49
15	75	15	58
25	86	25	70
60	97	35	79
		50	83
		110	91
		360	96

2,5 Soude		2,8 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	11	0	8
10	33	5	19
15	44	10	29
20	52	20	40
30	60	30	48
45	68	45	58
100	83	60	65
360	95	120	80

3 Soude		3,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	13	0	23
5	25	5	57
10	33	10	74
15	42	20	85
20	49	80	98
30	58		
45	67		
300	(102)		

Vanilline



0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	12	0	6
5	36	5	36
10	51	10	60
15	57	15	72
25	65	20	80
40	75	30	89
50	80	70	93
280	90		

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	3
10	24	15	22
20	40	30	32
30	52	50	44
40	61	70	54
60	73	100	61
80	80	145	68
120	89	1.080	93
1.080	95	2.880	93

2,2 Soude		2,5 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
15	9	2	17
40	17	5	24
80	26	8	32
145	40	23	43
1.560	72	54	56

2,8 Soude		3 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
2	9	1	11
5	14	2	19
9	21	5	31
24	32	8	40
33	53	23	63
49	56	54	88

3,2 Soude		3,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	3	0	2
10	14	5	13
20	21	10	22
40	29	20	34
85	40	30	40
300	68	50	51
480	76	80	60
1.380	100	165	75
		1.560	(104)

2 Soude		2,5 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
0,5	15	4	22
1	25	7	28
5	54	21	57
8	72	31	65
22	94	46	90
32	95		

2,8 Soude		3 Soude	
Heures	%	Minutes	%
0	0	0	0
7	17	105	12
21	42	300	25
31	59	480	38
46	95	1.320	(101)

Comme au chapitre précédent nous avons tracé les courbes relatives à chaque concentration en soude et cherché dans chaque cas le temps en minutes nécessaire à l'obtention de 30 % d'oxime, ce que nous indiquons dans le tableau ci-dessous :

Aldéhydes	Nombre de molécules de soude									
	0	1,2	1,8	2	2,2	2,5	2,8	3	3,2	3,5
Oenanthol	ε	—	—	4	—	ε	—	—	—	—
Benzaldéhyde	ε	ε	2	20	—	—	—	—	—	—
Piperonal	3	2	11	20	ε	ε	—	—	—	—
P. Nitrobenzaldéhyde	ε	3	20	60	1	—	—	—	—	—
P. Diméthylaminobenzaldé- hyde	16	39	120	600	16	—	—	—	—	—
O. Oxybenzaldéhyde	ε	ε	—	4	5	6	7	5	ε	—
P. Oxybenzaldéhyde	3	4	—	18	18	50	230	180	16	5
O. Vanilline	ε	ε	—	3	5	9	11	9	2	—
Vanilline	2	4	13	25	95	450	1.200	276	44	16
Thymotinaldéhyde	8	4	—	120	—	450	840	360	—	—

Ce tableau nous montre que les aldéhydes ont une vitesse relativement grande; celle-ci est toujours plus faible lorsqu'on emploie deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine, auquel on ajoute deux molécules de soude, sauf dans le cas des oxybenzaldéhydes pour lesquelles le minimum de vitesse a lieu avec 2,8 molécules de soude. Ceci se comprend aisément puisqu'une partie de la soude est utilisée à neutraliser la fonction phénol. En réalité c'est exactement à trois molécules de soude que l'on devrait trouver ce minimum, mais en raison de la faible acidité du groupement phénolique, il y a déjà une partie de soude libre

lorsqu'on a trois molécules et on se trouve dans la zone des p_H alcalins donnant une vitesse plus grande. Si l'on compare les oxyaldéhydes, on est frappé par le fait que le *groupement OH en ortho accélère la réaction*. Ici il n'y a pas prédominance du facteur stérique.

On peut rapprocher ce fait de ce que MM. VAVON et BARBIER ont observé dans l'action des éthers benzoïques substitués sur les magnésiens. Leurs résultats s'interprètent facilement si l'on admet la superposition de deux facteurs : empêchement stérique et force de l'acide, la réaction étant d'autant plus rapide, que l'acide est plus fort. L'éther o.méthoxybenzoïque se place à part ; il réagit quinze fois plus vite que le benzoate ; les auteurs interprètent ce résultat par l'existence d'une association moléculaire entre le magnésien et l'éther, faite sur l'oxygène de OCH^3 qui maintiendrait le magnésien au voisinage de la fonction éther-sel et faciliterait ainsi la réaction (19). Ici on pourrait peut-être admettre une association du même genre entre l'hydroxylamine et l'oxydryle phénolique.

On peut aussi supposer que par suite d'un échange de valences partielles entre l'hydrogène du groupement hydroxyle et de l'oxygène du carbonyle de l'aldéhyde salicylique, mode de liaison appelé « chélation », l'oxygène arraché ainsi partiellement au carbone puisse s'unir plus facilement à l'hydrogène de l'hydroxylamine. Ce phénomène de chélation de l'al-

(19) VAVON, BARBIER et THIÉBAUT, *Bull. Soc. Ch.*, 1934, t. I, p. 811,

déhyde salicylique ayant été récemment invoqué pour expliquer l'absence de la bande infrarouge correspondant à OH de l'aldéhyde salicylique (20).

Signalons également que BOURGEOIS a constaté une influence analogue de l'oxydryle en ortho dans la formation de certaines bases de Schiff: l'aldéhyde salicylique agit beaucoup plus vite sur l'aniline et ses homologues que l'aldéhyde benzoïque ou le pipéronal (21).

(20) HENDRICKS et V. LIDDEL, *Nature*, 1935, t. 135, p. 147; *C. R.*, 1936, t. 202, note p. 1851.

(21) BOURGEOIS, thèse d'Université, Nancy 1936.

CHAPITRE II

VITESSES D'OXIMATION DE QUELQUES CETONES EN FONCTION DE LA STRUCTURE

Les mesures de vitesses d'oximation effectuées jusqu'à présent nous ont permis de voir que les meilleures conditions expérimentales pour comparer entre elles des cétones, sont celles où l'on emploie deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,2 molécules de soude pour une de cétone. Avec ces proportions la vitesse est généralement assez grande et la décomposition du réactif faible, ce qui permet d'attendre un temps suffisant pour oximer des cétones réagissant difficilement. Nous avons étudié l'importance du facteur stérique dans la réaction d'oximation de quelques acétophénonés substitués sur le CH^3 :

L'éthyl=, la diméthyl=, la diéthyl=, la triméthyl=, la diméthylallyl=, l'éthylallyl=, la méthyléthylallyl=, l'éthylallyl=, la diéthylallyl= acétophénonés. Comme ces corps réagissent lentement sur l'hydroxylamine nous avons tout d'abord recherché quelle était l'importance de la décomposition du réactif dans les conditions où nous opérons.

ETUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE L'HYDROXYLAMINE

Nous donnons ici quelques essais à blanc relatifs aux conditions opératoires de la première partie du chapitre précédent, où l'on a en solution hydroalcoolique à 50 %, à la concentration N/20, une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de 1,1 - 1,5 et 2 molécules de soude.

La décomposition de l'hydroxylamine se manifeste par une diminution de la basicité au bleu de bromophénol aussi les prises d'essais étaient-elles titrées acidimétriquement en présence de cet indicateur.

1° Essai à 0° en solution hydroalcoolique à 50 %

Temps en heures	% d'hydroxylamine disparue			
	1,1 soude	1,5 soude	2 soude	0,5 soude
0	0	0	0	0
24	9	8	9	0
72	22	19	23	0
168	43	48	49	0

2° Essai à 25° en solution hydroalcoolique à 50 %

Temps en heures	% d'hydroxylamine disparue		
	1,1 soude	1,5 soude	2 soude
0	0	0	0
33	25	24	36
121	41	37	48

3° Essai à 39° en solution hydroalcoolique à 75 %

Temps en heures	% d'hydroxylamine disparue		
	1,1 soude	1,5 soude	2 soude
0	0	0	0
14	28	24	24
40	—	—	45
48	63	51	55
136	71	63	72

Ces chiffres n'ont pas une valeur absolue, la décomposition de l'hydroxylamine semble assez capricieuse. Pour voir si la surface du verre pouvait jouer un rôle dans cette réaction, nous avons préparé une solution N/10 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans l'alcool à 50 % et ajouté 3 molécules de soude. Nous avons mis une partie de cette solution dans un ballon de 500 et une autre dans un ballon de 125, tous deux portés à 39°. On fait des prélèvements qu'on titre acidimétriquement. Voici les résultats obtenus :

Temps en heures	% d'hydroxylamine décomposée dans	
	500 cm.	125 cm.
2	15	27
5	19	40
9	23	50

Une autre série d'expériences fut faite en répartissant dans cinq ballons d'égal volume, une même solution d'hydroxylamine N/10; les quantités disparues

en fonction du temps sont indiquées dans le tableau suivant :

Temps en heures	Ballons n ^{os}				
	1	2	3	4	5
4	18	20	16	24	24
8	29	32	25	29	40
22	40	44	38	43	53
46	53	58	50	55	71
76	64	63	57	62	81
192	82	76	70	—	95

Afin de voir si la démolition est identique dans un même ballon, nous avons refait cette expérience avec une nouvelle solution en conservant aux ballons les mêmes numéros. Voici les résultats :

Temps en heures	Ballons n ^{os}				
	1	2	3	4	5
4	33	31	21	25	25
22	35	40	39	47	38

Ces tableaux nous montrent que cette décomposition n'est pas régulière, nous ne pouvons donc pas en tenir compte dans nos calculs de pourcentage d'oxime. Nous avons néanmoins fait une série de mesures en utilisant deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution N/10 en présence de 1,2 - 2 - 2,5 et 3 molécules de soude.

1° Essai à 0° en solution hydroalcoolique à 50 %

Temps en heures	% d'hydroxylamine disparue			
	1,2 soude	2 soude	2,5 soude	3 soude
0	0	0	0	0
21	0	0	12	19
64	0	14	52	51

2° Essai à 39° en solution hydroalcoolique à 50 %

Temps en heures	% d'hydroxylamine disparue			
	1,2 soude	2 soude	2,5 soude	3 soude
0	0	0	0	0
3	0	13	28	28
7	0	16	41	37
22	4	42	62	55
48	4	61	74	68
4 jours	5	—	—	—
6 jours	7	—	—	—
9 jours	11	—	—	—
14 jours	20	—	—	—

3° Essai à 69° en solution hydroalcoolique à 50 %

Temps en jours	% d'hydroxylamine disparue avec 1,2 soude	
0	0	
2	1	
5	7	
15	27	
19	33	

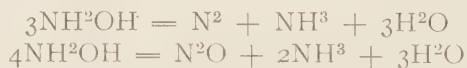
4° Essai à 69° en solution hydroalcoolique à 80 %

Temps en jours	% d'hydroxylamine disparue avec 1,2 soude
0	0
2	1
5	3
19	8
29	10

Le chlorhydrate d'hydroxylamine seul en solution hydroalcoolique à 50 % ne présente aucune décomposition après 64 heures à 0° et 48 heures à 39°. Une solution abandonnée trois ans à la lumière dans un ballon Pyrex et un ballon en verre ordinaire n'a présenté qu'une acidité de un ou deux pour cent.

L'hydroxylamine libre est déjà fortement décomposée après 3 heures de chauffage à 39° et en solution alcaline après 2 heures, nous ne conserverons donc que les mesures d'oximation d'une durée inférieure à celles-ci.

D'après FINDLAY et THOMAS (22), la décomposition de l'hydroxylamine se fait suivant les deux réactions simultanées



La première réaction est prédominante en milieu alcalin.

(22) FINDLAY et THOMAS, *Chem. Soc.*, 1921, t. 119, p. 170.

Nous n'avons cependant jamais observé de dégagement gazeux ni formation d'ammoniaque au cours de nos essais.

OXIMATION DES ACÉTOPHÉNONES

SUBSTITUÉES

Nous indiquons pour chacune d'elles son mode de préparation et ses constantes.

Toutes les mesures qui sont données ont été faites en solution N/20 pour la cétone et N/10 pour le chlorhydrate d'hydroxylamine et avec des quantités variables de soude.

Ethylacétophénone

(Propylphénylcétone)



Préparation. — Nous avons utilisé la méthode de BURKER (23). Dans un mélange de 500 gr. de benzène sec et 50 gr. de chlorure de butyryle, on fait tomber par petites portions et en agitant, 100 gr. de chlorure d'aluminium fraîchement distillé et pulvérisé, puis on abandonne 12 heures, reprend par de l'eau, décante et distille la portion benzénique d'où l'on retire après rectification 54 gr. d'éthylacétophénone bouillant à 230°-232°. Rendement 77 %.

(23) BURKER, *Ann. Ch.*, 151, 26, p. 467.

MESURES

Température: 39° - Alcool: 50 %

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	5	0	3
10	31	10	25
15	40	20	38
20	43	30	50
30	49	40	60
60	61	60	77
90	65	80	85
300	67	140	97
420	67		

1,5 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	2	0	0
5	7	1	10
15	15	2	12
30	28	5	19
50	41	8	24
85	59	22	48
120	73	31	56
180	83	55	92
1.020	98		

2,5 Soude		3 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	13	0	10
5	22	5	40
10	35	10	53
15	42	20	72
25	54	30	83
40	69	50	96
60	84	80	(105)
120	(109)		

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

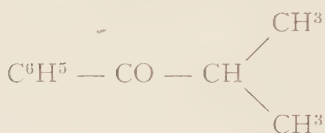
Avec 0	molécule de soude		8
1,2	—		16
1,5	—		32
2	—		660
2,5	—		5
3	—		2

L'examen de ces tableaux et de ceux obtenus dans l'étude de la décomposition de l'hydroxylamine, nous montre que, seul l'essai fait avec deux molécules de soude, c'est-à-dire avec la base libre, ne peut-être retenu, la vitesse obtenue étant de l'ordre de celle de décomposition du réactif. Par contre, en prenant 2,5 et 3 molécules de soude, la vitesse de réaction devient beaucoup plus grande que celle de démolition de l'hy-

droxylamine. Ainsi, il faut moins de deux heures pour avoir 100 % d'oxime alors que dans ces conditions, l'hydroxylamine n'accuse qu'une perte inférieure à 20 %.

Diméthylacétophénone

(Isopropylphénylcétone)



Préparation. — Elle a été préparée comme l'éthylacétophénone, mais à partir du chlorure d'isobutyryle. Nous l'avons obtenue bouillant à 103°-104° sous 13 m/m.

MESURES

Température: 39° - Alcool: 50 %

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	1
10	14	15	10
25	24	45	25
45	34	80	39
85	43	120	49
110	47	180	61
170	48	300	77
1.080	50	540	94
		1.500	98

1,5 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	1	0	0
15	8	2	7
45	18	5	17
90	29	8	22
135	39	24	41
300	61	48	53
480	77		
1.440	97		
2.880	99		

2,5 Soude		3 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
5	10	5	20
15	16	10	26
30	22	20	31
70	35	40	41
110	45	70	53
300	85	110	64
540	(116)	300	(110)

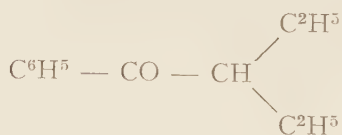
Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	34
1,2 —	56
1,5 —	90
2 —	780
2,5 —	55
3 —	17

Ici encore et pour les mêmes raisons que pour l'éthylacétophénone l'essai avec deux molécules de soude est à rejeter.

Si nous comparons les vitesses d'oximation des deux cétones propylphénylcétone et isopropylphénylcétone lorsqu'on emploie le chlorhydrate d'hydroxylamine seul, ou additionné de 1,2 molécules de soude, nous trouvons qu'elles sont dans le rapport de 1 à 4. Nous observons ici ce qui a été déjà constaté ailleurs que le radical isopropyle, plus encombrant que le radical propyle, diminue la vitesse de réaction de la molécule dans laquelle il est introduit en remplacement du radical propyle. Avec 1,5 molécules de soude le rapport est de 3, et avec 2 de soude nous ne pouvons les comparer en raison de la démolition trop rapide du réactif.

Diéthylacétophénone



Préparation. — Elle a été obtenue suivant la méthode d'HALLER (24), par action de l'iodure d'éthyle sur la butyrophénone sodée en milieu benzénique. Elle bout à 240°-241° à la pression normale. Elle donne une oxime décrite par HALLER et fondant à 90°

(24) HALLER et BAUER, C. R., 1910, 150, p. 1477.

MESURES

Température : 39° - Alcool : 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
10	12	10	9
20	17	30	18
40	24	60	27
80	29	120	34
140	31	300	38
300	34	540	39
540	36	1.380	48
1.380	43	2.880	59
2.880	45		

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	100
1,2 —	75

Triméthylacétophénone

(Pseudobutylphénylcétone)



Préparation. — Nous avons suivi la technique donnée par HALLER (25).

(25) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1909, 148, p. 72.

On dissout 15 gr. de butyrophénone dans 100 cm³ d'éther anhydre et on ajoute la quantité équimoléculaire d'amidure de sodium, soit 4 gr. On chauffe au bain-marie jusqu'à cessation de vapeurs d'ammoniaque, puis on introduit 15 gr. d'iodure de méthyle. Il y a un dégagement de chaleur qui met l'éther en ébullition. On abandonne 2 heures, on verse dans l'eau, décante la couche éthérée que l'on distille et d'où l'on retire après rectification 12 gr. de triméthylacétophénone bouillant à 108°-109° sous 18 m/m. Rendement, 74 %.

MESURES

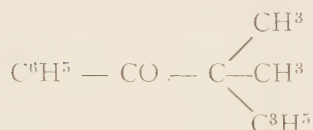
Température: 39° - Alcool: 50 %

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	3	0	0
15	16	30	12
30	29	60	22
45	36	120	42
60	42	180	57
90	48	1.200	96
150	56		
210	61		
1.200	67		

Temps, en minutes, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude 34
1,2 — 84

Diméthylallylacétophénone



Préparation. — Nous l'avons obtenue par la méthode d'HALLER (26) en faisant agir le bromure d'allyle sur l'isobutyrophénone sodée au sein de l'éther anhydre. Elle distille à 138° sous 20 m/m. Le rendement est de 47 %.

HALLER signale que cette cétone ne donne pas d'oxime par chauffage de 10 heures en solution alcoolique avec le sel de CRISMER. Nous avons cependant pu faire des mesures d'oximation en utilisant deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine seul, ou avec 1,2 molécule de soude pour une de cétone et nous avons constaté qu'après quelques heures de chauffage, lorsque nous versions nos prélèvements dans l'eau pour le titrage, nous obtenions des cristaux, que nous avons isolé et qui fondaient à 126°-126° 1/2. Nos mesures nous ayant montré que la réaction était presque totale après 70 heures de chauffage à 39°, nous avons fait une préparation de cette oxime en utilisant les quantités indiquées ci-dessus et avons obtenu les mêmes cristaux fondant à 126°-126° 1/2.

(26) HALLER et BAUER, C. R., 1914, 158, p. 826.

ANALYSE

Poids de substance: 0,1918

$\text{CO}^2 = 0,5403$ — $\text{H}^2\text{O} = 0,1487$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{ON}$
C %	76,84	76,84
H %	8,65	8,37

Notre procédé de préparation des oximes se montre donc supérieur à l'emploi du sel de CRISMER donné lui-même comme un perfectionnement des méthodes ordinaires.

MESURES

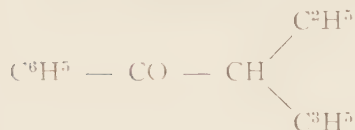
Température: 39° - Alcool: 50 %

0 Soude		1,2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
4	31	4	20
7	41	7	29
22	62	22	62
46	68	46	84
70	70	70	91

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	4
1,2 —	7

Ethylallylacétophénone



Préparation. — Nous l'avons obtenue par la méthode d'HALLER (27), en faisant agir le bromure d'allyle (au lieu de l'iodure) sur l'éthylacétophénone sodée au sein du benzène sec.

Nous avons obtenu après plusieurs rectifications un produit bouillant à $126^{\circ}1/2 - 128^{\circ}1/2$ sous 12-13 m/m ou $136^{\circ}-138^{\circ}$ sous 20-21 m/m.

Le point d'ébullition de notre produit étant un peu inférieur à celui donné par HALLER qui est $138^{\circ}140^{\circ}$ sous 15 m/m, nous avons pris ses constantes et calculé sa réfraction moléculaire à 25° .

Densité: 0,9693.

Indice de réfraction: 1,5185.

$$\text{Réfraction moléculaire: } \frac{n^2 - 1}{n^2} \cdot \frac{M}{d} = 58,77.$$

Si l'on calcule la réfraction moléculaire, on trouve 58,20 pour la forme cétonique et 59,25 pour la forme énolique. Le chiffre trouvé étant intermédiaire, nous ne pouvons pas conclure à une énolisation possible de notre produit.

Au cours de nos mesures d'oximation nous avons obtenu des cristaux fondant à $73^{\circ}-74^{\circ}$. Une prépara-

(27) HALLER et BAUER, C. R., 1914, 158, p. 827.

tion d'oxime suivant notre méthode a donné le même produit. HALLER signale que l'oxime est liquide et qu'elle bout à 198° sous 15 m/m.

ANALYSE

Poids de substance: 0,1176
 $\text{CO}^2 = 0,3300$ — $\text{H}^2\text{O} = 0,0911$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{17}\text{ON}$
C %	76,53	76,84
H %	8,60	8,37

MESURES

Température: 39° - Alcool: 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
2	6	5	5
5	10	24	19
24	28	50	35
50	38	74	46
74	47	120	64
120	48	144	69
		456	97

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude 27
1,2 — 41

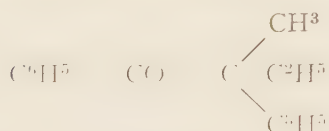
Température : 69 ° - Alcool : 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
4	25	4	20
7	33	7	29
22	42	22	63
30	43	30	73
47	44	47	88

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	5
1,2 —	7

Méthyléthylallylacétophénone



Préparation. — Obtenue par la méthode d'HALLER (28), par chauffage de l'iodure de méthyle avec l'éthylallylacétophénone ($E = 126^\circ - 128^\circ$ sous 13 millimètres) sodée au sein du benzène anhydre. C'est un liquide bouillant à $136^\circ - 137^\circ$ sous 14 m/m. (HALLER indique $140^\circ - 142^\circ$ sous 16 m/m).

Nous avons pu faire des mesures d'oximation sur cette cétone et obtenir après un certain temps de chauffage des cristaux fondant à $97^\circ - 98^\circ$.

(28) HALLER et BAUER, C. R., 1914, 158, p. 826.

Nous avons préparé l'oxime en chauffant 8 heures au bain-marie 0,01 molécule de cétone avec 20 cm³ de chlorhydrate d'hydroxylamine N/1 et 12 cm³ de soude N/1, le tout en solution dans 100 cm³ d'alcool à 50 %. Par refroidissement il se sépare des cristaux que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool aqueux et qui fondent à 98°. Rendement 45 %.

ANALYSE

Poids de substance: 0,1664

CO² = 0,4742 — H²O = 0,1352

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁹ ON
C %	77,72	77,42
H %	9,03	8,75

MESURES

Température: 39° - Alcool: 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Jours	%	Jours	%
0	0	0	0
1	16	1	11
2	27	2	20
4	39	4	33
6	45	6	44
10	53	10	59
14	61	14	68
20	66	20	79
27	74	27	86

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	58
1,2 —	85

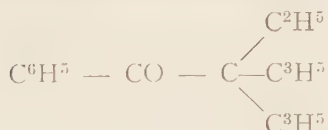
Température : 69° - Alcool : 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
3	13	3	10
6	20	6	15
21	37	21	38
29	42	29	45
46	48	46	59

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	14
1,2 —	15

Ethylallylacétophénone



Préparation. — Elle a été préparée suivant la technique d'HALLER (29), par action du bromure d'allyle sur l'éthylallylacétophénone (E 126°-128° sous 13 m/m) sodée au sein du benzène anhydre.

(29) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1914, 158, p. 828.

Elle bout à 160°-163° sous 15 m/m. (HALLER indique 160°-162° sous 14 m/m). Au cours de nos mesures d'oximation nous avons obtenu des cristaux d'oxime fondant à 138°. Une préparation de cette oxime fut faite en chauffant un mois à 69° 0,01 molécule de cétone avec 20 cm³ de chlorhydrate d'hydroxylamine N/1 et 12 cm³ de soude N/1, le tout en solution dans 100 cm³ d'alcool à 80 %. Précipitée de cette solution par de l'eau, l'oxime fond après trois cristallisations dans l'alcool aqueux à 138°. Rendement 60 %.

ANALYSE

Poids de substance : 0,1568
CO₂ = 0,4634 — H₂O = 0,1283

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²¹ ON
C %	78,09	79,01
H %	8,92	8,64

MESURES

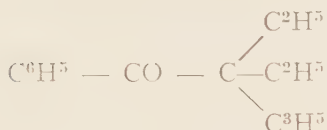
Température : 69° - Alcool : 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Jours	%	Jours	%
0	0	0	0
1	9	1	11
3	12	3	18
5	16	5	25
9	21	7	29
13	29	9	34
19	38	13	43
26	51		

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0	molécule de soude		320
1,2	—		175

Diéthylallylacétophénone



Préparation. — Elle a été obtenue suivant la méthode d'HALLER (30), en faisant agir le bromure d'allyle sur la diéthylacétophénone sodée au sein du benzène anhydre. Elle bout à 148°-149° sous 12 m/m. (HALLER indique 155°-157° sous 14 m/m).

Comme pour les précédentes cétones, nous avons obtenu des cristaux d'oxime au cours de nos mesures et par chauffage d'un mois à 69°, de cétone, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude dans les proportions indiquées précédemment. Cette oxime fond à 130°. Rendement 50 %.

ANALYSE

Poids de substance : 0,1673

$\text{CO}^2 = 0,4772$ — $\text{H}^2\text{O} = 0,1412$

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{21}\text{ON}$
C %	77,79	77,92
H %	9,37	9,09

(30) HALLER et BAUER, C. R., 1914, 158, p. 826.

MESURES

Température: 69° - Alcool: 80 %

0 Soude		1,2 Soude	
Jours	%	Jours	%
0	0	0	0
2	7	2	8
4	10	4	12
8	15	8	19
14	22	14	30
21	33	21	39
28	41	28	47

Temps, en heures, nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Avec 0 molécule de soude	460
1,2 —	336

Dans le tableau récapitulatif suivant, nous indiquons les temps en minutes et en heures nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime des cétones étudiées dans ce chapitre en utilisant 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine pour 1,2 molécule de soude.

Température 39°

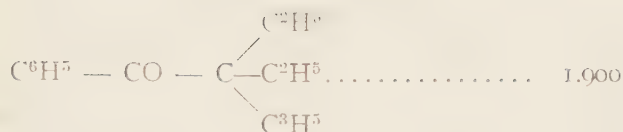
	Temps en	
	heures	minutes
$C^6H^5 - CO - CH^3$	»	12
$C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^3$...	»	16
$C^6H^5 - CO - CH \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{array}$	»	56
$C^6H^5 - CO - CH \begin{array}{l} \nearrow C^2H^5 \\ \searrow C^2H^5 \end{array}$	»	75
$C^6H^5 - CO - C \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \mid CH^3 \\ \searrow CH^3 \end{array}$	»	84
$C^6H^5 - CO - C \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \mid CH^3 \\ \searrow C^3H^5 \end{array}$	7	»
$C^6H^5 - CO - CH \begin{array}{l} \nearrow C^2H^5 \\ \searrow C^3H^5 \end{array}$	41	»
$C^6H^5 - CO - C \begin{array}{l} \nearrow CH^3 \\ \mid C^2H^5 \\ \searrow C^3H^5 \end{array}$	85	»

Température 69°

	Temps en heures
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \end{array} \dots\dots\dots$	7
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \end{array} \dots\dots\dots$	15
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \end{array} \dots\dots\dots$	175
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \end{array} \dots\dots\dots$	336

Ces tableaux nous montrent que les rapports des vitesses de l'éthylallyl= et de la méthyléthylallylacétophénone entre 69° et 39° sont peu différents et voisins de 6. Si nous extrapolons de 69° à 39°, en admettant pour l'éthylallyl= et la diéthylallylacétophénone le même rapport, nous obtenons les valeurs suivantes à 39°

	Temps en heures
$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \\ \diagdown \text{C}^3\text{H}^5 \end{array} \dots\dots\dots$	1.000



Si nous rapportons ces temps à celui de l'acétophénone pris comme unité, nous obtenons pour ces différentes cétones les valeurs suivantes:

Température 39°	
Acétophénone	1
Ethylacétophénone	1,3
Diméthylacétophénone	4,6
Diethylacétophénone	6,2
Triméthylacétophénone	7
Diméthylallylacétophénone	37
Ethylallylacétophénone	205
Méthyléthylallylacétophénone	425
Ethylallylacétophénone	5.000 (val. extrapolée)
Diethylallylacétophénone	9.500 (val. extrapolée)

A 69° en prenant le temps de l'éthylallylacétophénone comme unité, on trouve pour les autres cétones les valeurs suivantes:

Ethylallylacétophénone	1
Méthyléthylallylacétophénone	2
Ethylallylacétophénone	25
Diethylallylacétophénone	48

Ces tableaux nous montrent que lorsqu'on remplace les hydrogènes du CH^3 de l'acétophénone par des radicaux méthyle, éthyle, allyle, on encombre l'espace voisin du carbonyle et diminue la vitesse d'oximation, ce qui est en accord avec la théorie de l'empêchement stérique. Remarquons cependant que l'on s'attendrait à une réaction plus lente pour la diallyléthylacétophénone que pour la diéthylallylacétophénone. Rappelons que l'emploi des conditions expérimentales que nous avons trouvées comme les plus favorables (1 molécule de cétone, 2 de chlorhydrate, 1,2 de soude), nous ont permis de préparer les oximes ci-dessous qui n'avaient pu l'être par les méthodes ordinaires :

Oxime de la diméthylallylacétophénone fondant à....	126°
Oxime de la méthyléthylallylacétophénone —	98°
Oxime de l'éthylallylacétophénone —	138°
Oxime de la diéthylallylacétophénone —	130°

CHAPITRE III

VITESSE D'OXIMATION DES CÉTONES EN PRÉSENCE DE TAMPONS

Il ressort des expériences précédentes que l'action de l'hydroxylamine sur les cétones est plus ou moins rapide suivant le p_H du milieu réactionnel. En effet, nous avons fait des mesures d'oximation avec le chlorhydrate d'hydroxylamine N/10, dont le p_H est égal à 3, l'hydroxylamine seule N/10 de p_H 8,95, l'hydroxylamine additionnée de soude de p_H 10, le mélange d'hydroxylamine et de son chlorhydrate de p_H 5,8, et dans chacun de ces cas les vitesses de réaction ont été différentes.

Ceci nous a conduit à faire de nouvelles mesures dans des tampons de p_H variés, ou avec des tampons différents, mais de même p_H .

Phtalate acide de potassium, acide phtalique	p_H	4
Pyridine, chlorhydrate de pyridine	p_H	4,2
Acide benzoïque, benzoate de soude	p_H	5,15
Acide acétique, acétate de soude	p_H	5,2
Phtalate neutre de potassium, acide phtalique	p_H	5,3
Phénol, phénate de soude	p_H	9,7
Allylpipéridine	p_H	9

Le p_H de chacune de ces solutions tampons hydro-alcoliques et des solutions d'hydroxylamine, a été déterminé au moyen de l'électrode de THOMPSON, avec une précision de 0,05 (31), sauf celui de l'allyl-pipéridine qui a été mesurée au moyen du colorimètre à feuillets de WULFF, avec une précision qui n'atteint probablement que 0,5 ou 1 en raison de la perturbation produite par l'alcool sur les colorants. Le dosage acidimétrique n'étant plus possible avec certains tampons a dû être abandonné et remplacé par une méthode plus générale de dosage de l'hydroxylamine.

ETUDE DU DOSAGE DE L'HYDROXYLAMINE

Les différents auteurs qui se sont occupés de mesurer des vitesses de formation d'oximes ont utilisé pour le dosage de l'hydroxylamine l'oxydation de celle-ci par l'iode en présence d'un sel alcalin pour absorber l'acide iodhydrique formé d'après l'équation :



PETRENKO KRITCHENKO (32) et STEWART (33) utilisent le phosphate bisodique, BARETT et LAPWORTH (34) l'acétate de soude; OLANDER (35), puis RUZICKA (36) ayant repris l'étude de ce dosage par l'iode

(31) THIESSE, VÉRAIN et ZIEGLER, *B. Soc. Biol.*, 1936, t. 18, p. 203.

(32) PETRENKO KRITCHENKO, *D. Ch. Cy.*, 1906, t. 39, p. 1452.

(33) STEWART, *Chem. Soc.*, 1905, t. 87, p. 410.

(34) BARETT et LAPWORTH, *Chem. Soc.*, 1908, t. 93, p. 85.

(35) OLANDER, *Zeit. f. p'l. Ch.*, 1927, t. 129, p. 1.

(36) RUZICKA, *Helv. Ch. Acta*, 1932, t. 15, p. 8.

ont absorbé l'acide iodhydrique par une solution tampon de p_H 7,5 formée de phosphate bisodique et de phosphate monopotassique. Ils ajoutent un excès d'iode qu'ils titrent en retour, constatent que la quantité d'iode consommée est toujours supérieure à celle indiquée par l'équation ci-dessus, et qu'elle est d'autant plus grande, que la concentration en hydroxylamine est plus petite.

Nous avons apporté quelques modifications à cette méthode et cherché quelles étaient les meilleures conditions opératoires pour avoir un titrage rapide et exact.

Nous avons utilisé un mélange tampon de P_H 7,5 formé par une solution de 100 gr. de phosphate disodique et 15 gr. de phosphate monopotassique dans un litre d'eau. Ce tampon n'absorbe pas d'iode.

Des essais préliminaires ont montré que l'on pouvait faire un titrage direct, l'oxydation par l'iode étant très rapide et la coloration apportée par une goutte en excès marquant nettement la fin de la réaction.

Dans ces conditions on constate que la consommation d'iode varie avec la concentration en hydroxylamine et qu'elle est constante pour une même concentration quelle que soit celle du tampon, ainsi que le montrent les tableaux suivants:

1° 10 cm³ d'une solution d'hydroxylamine sont ajoutés à des quantités variables de tampon.

c.c. de tampon	c.c. d'iode N/10	I/NH ² OH
25	22,2	2,22
50	23,5	2,35
75	24,2	2,42
100	25	2,50
125	25,5	2,55

2° Des quantités variables de tampon et d'hydroxylamine sont mélangés de façon à avoir une concentration constante en hydroxylamine.

c.c. de tampon	c.c. d'hydroxyl- amine N/10	c.c. d'iode N/10	I/NH ² OH
—	—	—	—
50	10	23,5	2,35
40	8	18,7	2,34
30	6	14,1	2,35
25	5	11,7	2,35

Ce rapport I/NH²OH n'est donc déterminé qu'à une concentration bien définie et comme au cours des mesures on ne connaît pas la quantité d'hydroxylamine contenue dans chaque prélèvement, il est difficile de se mettre à concentration constante pour effectuer le dosage. Ceci nous a amené à chercher l'iode consommé par des quantités variables d'hydroxylamine en présence de 50 cm³ de tampon de p_H = 7,5. Le tableau suivant indique le nombre de cm³ d'iode absorbé par des prélèvements variant de 1 à 15 cm³

d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10, versés dans 50 cm³ de tampon.

c.c. d'hydroxyl- amine N/10	c.c. d'iode N/10	Différence entre deux lectures d'iode	I/NH ² OH
0	0	0	0
1	3	3	3
2	5,8	2,8	2,9
3	7,9	2,1	2,63
4	10,3	2,4	2,58
5	12,6	2,3	2,52
6	14,8	2,2	2,47
7	17,1	2,3	2,45
8	19,4	2,3	2,43
9	21,6	2,2	2,40
10	23,6	2,0	2,36
12	28,2	4,6	2,35
14	32,2	4,0	2,30
15	34,4	2,2	2,29

Ce tableau nous montre que, les deux premiers centimètres cubes d'hydroxylamine mis à part, la consommation d'iode par chacun d'eux est en moyenne de 2 cm³ 2. Les mesures d'oximation étant effectuées dans les mêmes conditions que ci-dessus, à la concentration N/10 en hydroxylamine, le prélèvement de

10 cm³ du départ, avant que l'oxime ne soit formée, consomme 23,6 cm³ d'iode; puis lorsque toute la cétone dont la concentration est moitié de celle du réactif, c'est-à-dire N/20, sera transformée en oxime, le prélèvement de 10 cm³ ne correspondra plus qu'à 5 cm³ d'hydroxylamine N/10 et consommera 12,6 cm³ d'iode.

Une simple règle de trois permet donc de calculer le pourcentage d'oxime formé à un moment déterminé. En effet puisque pour une différence de consommation d'iode de 11 cm³ (23,6 - 12,6), on a 100 % d'oxime si n est la différence entre 23,6 et la lecture à ce moment, la quantité d'oxime est de $100n/11$.

Afin de vérifier cette méthode, nous avons fait l'oximation de l'acétophénone à 39° dans l'alcool à 50 % en solution N/10 avec le chlorhydrate d'hydroxylamine. A des temps déterminés, on fait deux prélèvements: l'un est versé dans 50 cm³ de tampon p_H 7,5 et titré à l'iode N/10, l'autre dans 50 cm³ d'eau et titré acidimétriquement. Voici les résultats obtenus:

Temps en minutes	% d'oxime	
	Dosage à l'iode	Dosage acidimétrique
5	25	25
10	42	41
15	52	50
25	63	63
35	69	68
60	75	74

Les valeurs trouvées dans les deux cas sont identiques, aux erreurs d'expériences près; on peut donc utiliser cette méthode, après avoir vérifié que les tampons employés pour les mesures ne fixent pas d'iode et ne contrarient nullement le titrage.

MESURES DE VITESSES D'OXIMATION

PRÉPARATION DES TAMPONS

1° *Tampon* p_H 4 formé de 2 molécules de phtalate acide de potassium et 0,5 molécule d'acide phtalique; obtenu en ajoutant à 100 cm³ d'une solution N/5 de phtalate acide de potassium dans l'alcool à 50 %, 5 cm³ d'acide chlorhydrique N/1.

2° *Tampon* p_H 4,2 formé d'un mélange à parties égales de pyridine et de son chlorhydrate; obtenu en ajoutant à une solution N/1 de pyridine dans l'alcool à 50 %, la moitié de son volume d'acide chlorhydrique aqueux N/1 et un volume d'alcool à 95° égal à celui de l'eau apportée par l'acide chlorhydrique.

3° *Tampon* p_H 5,15 formé d'un mélange à parties égales d'acide benzoïque et de benzoate de soude, préparé en ajoutant à une solution N/1 d'acide benzoïque dans l'alcool à 50 %, la moitié de son volume de soude aqueuse N/1 et un volume d'alcool à 95° égal à celui de l'eau apportée par la soude.

4° *Tampon* p_H 5,2 formé d'un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acétate de soude préparé comme le précédent.

5° *Tampon* p_H 5,3 formé de 1,5 mol. de phthalate acide de potassium, et de 1 molécule de phthalate neutre. Obtenu en ajoutant à 100 cm³ d'une solution N/5 de phthalate acide dans l'alcool à 50 %, 10 cm³ de soude N/1.

6° *Tampon* p_H 9,7 n'a pas été préparé à l'avance. L'oximation dans ce tampon étant faite en prenant 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine, 4 mol. de phénol et 3 de soude pour une molécule de cétone.

7° *Tampon* p_H 9 formé d'un mélange équimoléculaire d'allylpipéridine et de son chlorhydrate. Nous avons cherché une amine tertiaire ayant un K_{OH} de l'ordre de 10^{-5} , les amines primaires et secondaires ne pouvant être employées en raison de leur action possible sur les aldéhydes et les cétones. Ayant de la pipéridine dont le K_{OH} est $1,6 \times 10^{-3}$ nous avons pensé que l'introduction du radical allyl à caractère légèrement négatif pouvait diminuer ce K_{OH} . L'allylpipéridine fut obtenue avec un rendement de 40 %, par un chauffage de 2 heures au bain-marie de piperidine avec du bromure d'allyle en solution benzénique. C'est un liquide bouillant à 150°

Mode opératoire. — a) Dans un ballon de 50 cm³ on met 10 cm³ de chlorhydrate d'hydroxylamine aqueux N/1, 20 cm³ d'alcool à 95°, quelques gouttes de thymolphtaléine et on neutralise exactement avec de la soude N/1, puis on complète à 50 cm³ avec de l'alcool à 50 %.

b) Dans un ballon de 50 cm³ on met 5 cm³ d'une

solution alcoolique N/1 de cétone et on complète au trait de jauge avec la solution tampon.

On porte les deux solutions dans un thermostat et on les mélange au temps zéro. On fait des prélèvements de 10 cm³ que l'on verse dans un erlenmeyer contenant 50 cm³ du tampon phosphate de p_H 7,5 et on titre à l'iode N/10.

c) *Mesures.* — Dans le cas où l'on emploie le tampon phénol, le titrage à l'iode n'étant plus possible, en raison de la formation de dérivés iodés du phénol, a été remplacé par le titrage acidimétrique. Des essais à blanc à 39° en solution hydroalcoolique à 50 % ont montré qu'avec ce tampon il y a une perte en hydroxylamine de 15 % en 5 heures, 28 % en 9 heures et 47 % en 23 heures. Pour les autres tampons voici quelles sont les quantités d'hydroxylamine disparues dans les essais à blanc.

Tampon	pH	% d'hydroxylamine disparue après		
		3 jours	7 jours	17 jours
Phtalate	4	11	18	47
Pyridine	4,2	5	10	12
Acide benzoïque	5,15	4	11	30
Acide acétique	5,2	7	13	40
Phtalate	5,3	27	58	100
Allylpipéridine	9	20	30	—

Oximation de l'acétophénone

Température 39°

Tampon phtalate 4			Tampon pyridine 4,2		
Minutes	c.c. iode N/10	%	Minutes	c.c. iode N/10	%
0	23,2	4	0	23,0	5
5	21,4	20	5	20,4	29
10	19,7	35	10	18,3	48
15	18,2	49	15	16,8	62
25	16,2	67	20	15,7	72
35	15,2	77	30	14,5	82
50	14,2	85	45	13,4	92
75	13,3	93	80	12,7	99
100	12,9	97	120	12,6	100

Tampon benzoate 5,15			Tampon acétate 5,2		
Minutes	c.c. iode N/10	%	Minutes	c.c. iode N/10	%
0	23,2	4	0	23,1	4
5	21,3	21	5	21,1	23
10	19,2	40	10	19,5	37
15	18,2	48	15	18,2	49
30	15,6	72	25	16,4	65
45	14,4	83	35	15,2	76
60	13,8	89	50	14,2	85
100	12,9	97	80	13,2	94
			120	12,9	97

Tampon phthalate 5,3				Tampon phénol 9,7			
Minutes	c.c. iode N/10		%	Heures	c.c. iode N/10		%
0	23,4		2	0	29,9		1
15	21,3		21	1,5 ...	27,6		24
30	19,8		35	2	27,2		28
45	18,5		46	3	26,6		34
60	17,6		55	5	24,9		51
100	15,7		72	7	23,4		66
250	14,7		81	9	21,5		85
1.020	12,6		100	23	15		100

Tampon allylpipéridine 9

Heures	c.c. iode N/10		%
0	22,5		10
3	22,1		14
6	21,3		21
10 ...	20,3		30
24	18,6		45
81	14,8		80
177	10,2		100

Temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Dans le tableau suivant sont indiquées également les valeurs trouvées au chapitre précédent, avec l'hydroxylamine seule ou additionnée de soude, avec le chlorhydrate seul ou mélangé à la base libre.

Avec le chlorhydrate d'hydroxylamine le p_H est 3 au départ, mais dès qu'il y a un peu d'acide libéré il diminue et tend vers 1,5. Le p_H moyen pendant l'oxydation est considéré comme étant 2.

Désignation du milieu	p_H	Temps
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2	8
Phtalate acide, acide phtalique	4	8
Pyridine	4,2	6
Acide benzoïque	5,15	7
Acide acétique	5,2	7
Phtalate acide, phtalate neutre	5,3	24
Hydroxylamine, chlorhydrate	5,8	12
Phénol	9,7	140
Hydroxylamine	8,95	170
Allylpipéridine	9-10	600
Hydroxylamine + soude (25 % excès).	10-11	1

Oximation de l'éthylacétophénone

Température 39°

Phthalate 4				Pyridine 4,2			
Minutes	c.c. iode N/10	%		Minutes	c.c. iode N/10	%	
0	22,9	6		0	22,8	7	
5	21,6	18		5	21,3	21	
10	20,6	27		10	20	33	
20	19,3	39		15	18,9	43	
30	18,2	49		25	17,4	56	
50	16,4	65		35	16,1	68	
80	15	78		50	14,7	81	
120	13,8	89		70	14	87	
240	12,9	92		240	12,5	100	

Acétate 5,2				Phthalate 5,3			
Minutes	c.c. iode N/10	%		Minutes	c.c. iode N/10	%	
0	22,9	6		0	23,1	5	
5	21,4	20		10	22,3	13	
10	20,4	29		30	21,3	21	
15	19,8	35		60	20,1	32	
25	18,1	47		90	19,1	41	
35	17,3	57		120	18,1	50	
50	16	69		200	16,4	65	
60	15,1	77		1.080	12,6	100	
240	12,9	97					

Temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Désignation du milieu	pH	Temps —
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2	8
Phtalate	4	13
Pyridine	4,2	9
Acide acétique	5,2	11
Phtalate	5,3	55
Hydroxylamine, chlorhydrate	5,8	16
Hydroxylamine	8,95	660
Hydroxylamine + soude (25 % en excès).	10-11	5

Oximation de la diméthylacétophénone

Température 39°

Phtalate 4				Pyridine 4,2			
Minutes		c.c. iode N/10	%	Minutes		c.c. iode N/10	%
0		22,9	6	0		22,8	7
15		21,5	19	10		21,5	19
30		20,9	25	20		20,5	28
60		19,4	38	30		19,9	34
80		18,3	48	50		18,5	47
120		17,7	54	80		17,5	55
300		14,9	79	120		16	69
480		13,5	91	340		13,3	93
1.320		12,4	(101)	525		12,8	98

Acétate 5,2			Phthalate 5,3		
Minutes	c.c. iode N/10	%	Minutes	c.c. iode N/10	%
0	22,9	6	0	23	5
10	21,8	17	30	22,2	13
20	21,2	23	60	21,5	19
40	20	33	120	21	24
60	19,3	39	300	18,9	43
100	17,9	52	480	17,4	56
140	17	60	1.320	14,1	86
345	14,4	83	2.760	12,1	(103)
525	13,3	93			

Temps en minutes nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime

Désignation du milieu	pH	Temps
Chlorhydrate d'hydroxylamine	2	34
Phthalate	4	42
Pyridine	4,2	24
Acide acétique	5,2	35
Phthalate	5,3	175
Hydroxylamine, chlorhydrate	5,8	56
Hydroxylamine seule	8,95	780

Voici un tableau indiquant les temps en minutes nécessaires pour obtenir 30 % d'oxime en fonction du p_H , pour chacune des trois cétones étudiées ci-dessus.

pH	Acétophénone	Ethyl- acétophénone	Diméthyl- acétophénone
2	8	8	34
4	8	13	42
4,2	6	9	24
5,15	7	—	—
5,2	7	11	35
5,3	24	55	175
5,8	12	16	56
8,95	170	660	780
9,7	140	—	—
9-10	600	—	—
10-11	1	5	—

Si nous rapportons ces temps à celui de l'acétophénone pris comme unité nous trouvons pour l'éthyl= et la diméthyl= acétophénone les valeurs suivantes :

pH	Ethyl- acétophénone	Diméthyl- acétophénone
2	1	4,2
4	1,6	5,2
4,2	1,5	4
5,2	1,6	5
5,3	2,3	5,3
5,8	1,3	4,7
8,95	3,8	4,5
10-11	5	—

Ces rapports aux différents p_H semblent être assez constants et de l'ordre de 1,5 pour l'éthylacétophénone et 4,9 pour la diméthylacétophénone. Ils sont un peu plus élevés pour les p_H 5,3 et 8,95 là où les vitesses sont les plus lentes; peut-être faut-il invoquer ici une perturbation due à la décomposition de l'hydroxylamine plus facile à ces p_H comme l'ont montré les expériences à blanc. Quoi qu'il en soit, à chaque p_H l'empêchement stérique apporté dans les oximations par le groupe isopropyle est plus grand que celui apporté par le propyle, les vitesses étant:

1 pour $C^6H^5 - CO - CH^3$

1,5 pour $C^6H^5 - CO - CH^2 - CH^2 - CH^3$

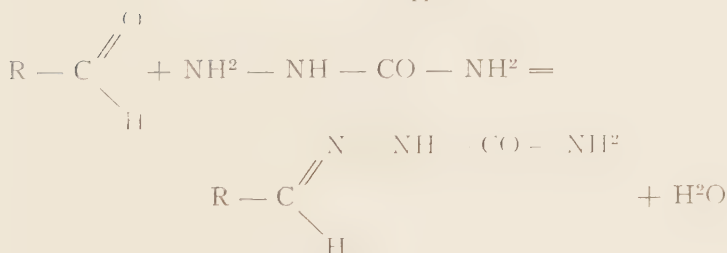
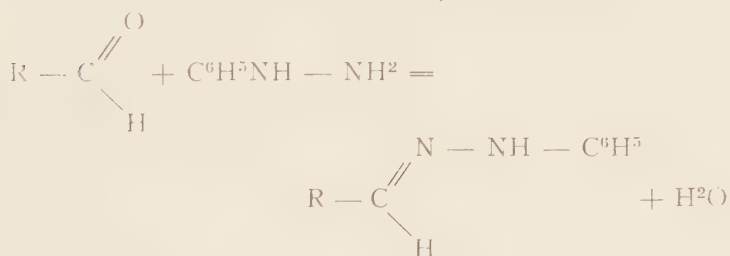
4,9 pour $C^6H^5 - CO - CH \begin{array}{l} \diagup CH^3 \\ \diagdown CH^3 \end{array}$

D'autre part si le p_H influe d'une façon considérable sur la vitesse d'oximation, les résultats ci-dessus montrent aussi que pour des p_H égaux (ou très voisins 5,2 et 5,3), la vitesse peut présenter de notables variations avec la nature du tampon.

CHAPITRE IV

VITESSES DE FORMATION DES PHÉNYLHYDRAZONES ET DES SEMICARBAZONES

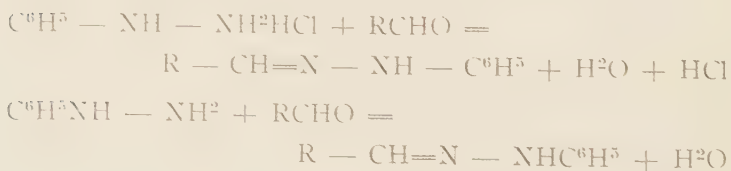
La phénylhydrazine et la semicarbazide réagissent sur les aldéhydes et les cétones, comme l'hydroxylamine avec élimination d'eau entre le groupe NH^2 et l'oxygène carbonyle et soudure des deux résidus pour donner un corps non saturé, phénylhydrazone ou semicarbazone suivant les équations :



Il nous a paru intéressant de voir si la vitesse de formation de ces corps subissait des variations analogues à celles de formation des oximes lorsqu'on faisait varier l'acidité ou la basicité du milieu réactionnel. Nous avons donc effectué quelques séries de mesures sur l'œnanthol, le pipéronal, l'acétophénone et la cyclohexanone, avec le chlorhydrate de phénylhydrazine et le chlorhydrate de semicarbazide, auxquels on ajoute préalablement des quantités variables de soude, le tout en milieu alcoolique à 50 % et à la température de 0°.

PHÉNYLHYDRAZONES

Dans cette étude on fait agir sur une molécule d'aldéhyde ou de cétone soit une, soit deux molécules de chlorhydrate de phénylhydrazine auquel on a ajouté des quantités variables de soude. La réaction est suivie en faisant des prélèvements sur lesquels on titre l'acide ou la base libre, en présence de bleu de bromophénol, le chlorhydrate de phénylhydrazine et la phénylhydrazone formée étant tous deux neutres à cet indicateur et la formation d'une molécule de phénylhydrazone se traduisant par l'apparition d'une molécule d'acide ou la disparition d'une molécule de base comme l'indiquent les équations suivantes:



Quelques essais à blanc nous ont montré que la phénylhydrazine était peu stable en solution. A la concentration N/20 nous avons constaté que la base libre accusait une perte de 8 % après 78 heures à 0°; additionnée de une molécule de soude elle subit une perte de 23 % après 42 heures et 39 % après 72. Le mélange de la base et de son chlorhydrate est stable dans ces conditions. Ici encore comme dans le cas de l'hydroxylamine, la décomposition n'est pas régulière et dans certaines mesures faites avec un excès de soude, nous avons constaté de grosses irrégularités en même temps qu'une coloration très intense de la solution indiquant une décomposition importante du réactif.

ACTION DE UNE MOLÉCULE DE CHLORHYDRATE
DE PHÉNYLHYDRAZINE

Piperonal

Température : 0° - Concentration : N/20

0 Soude		0,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	2	0	6
10	14	5	55
30	24	15	57
60	31	60	65
140	44	165	72
180	50	1.140	90
1.080	80		

0,9 Soude		1 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	27	0	5
5	60	1	9
10	77	5	17
15	81	23	41
30	88	47	67
60	89	77	90
330	93		

1,5 Soude		2 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	3
1/2	6	1	12
2	13	17	39
17	39	42	70
42	62	72	85
72	83		

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de phénylhydrazone*

Avec 0 molécule de soude	55
0,5	ε
0,9	ε
1	840
1,5	600
2	600

Cyclohexanone

Température : 0° - Concentration : N/20

0 Soude		0,5 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	4	0	44
5	12	5	56
25	18	10	59
35	25	20	60
55	32	40	60
80	47	1.080	63
100	48		
320	49		
1.380	49		

0,9 Soude		1 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	68	0	16
5	79	5	39
20	80	10	45
102	83	20	50
		40	50
		270	55

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de phénylhydrazone*

Avec 0 molécule de soude	48
0,5 —	ε
0,9 —	ε
1 —	3

ACTION DE DEUX MOLÉCULES DE CHLORHYDRATE
DE PHÉNYLHYDRAZINE

Piperonal

Température 0°
Concentration N/10 en chlorhydrate N/20 en aldéhyde

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	9	0	60
5	22	2	95
10	30		
20	40		
40	54		
60	66		
90	75		
150	84		

2 Soude		3 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
15	22	10	15
60	25	20	27
120	30	30	30
1.140	58	180	38
		1.140	85

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de phénylhydrazone*

Avec 0 molécule de soude	10
1,2 —	ε
2 —	120
3 —	30

Acétophénone

Température 0°
Concentration N/10 en chlorhydrate N/20 en cétone

0 Soude		1,2 Soude	
Heures	%	Minutes	%
0	0	0	0
1	11	5	21
3	18	10	31
5	24	15	38
7	30	20	45
23	53	35	48
48	77	36	62
120	96	60	75
		120	88

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
10	15	3	0
25	25	23	15
60	45		
105	60		

3 Soude

Heures	%
0	0
1/2	20
3	26
7	35
24	60

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de phénylhydrazone*

Avec 0	molécule de soude		420
1,2	—		10
1,8	—		30
2	—		trop grand pour être [mesuré.]
3	—		250

Cyclohexanone

Température 0°

Concentration N/10 en chlorhydrate N/20 en cétone

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	7	0	67
5	27	2	90
10	34		
20	48		
30	52		
90	59		
120	60		

2 Soude		3 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
10	25	10	22
20	42	90	50
30	50	1,380	95
120	62		
1,680	85		

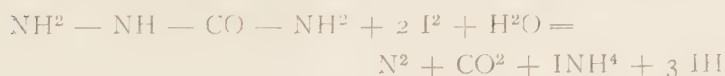
*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de phénylhydrazone*

Avec 0 molécule de soude	7
1, " —	8
2 —	12
3 —	20

SEMICARBAZONES

On a fait agir sur une molécule d'aldéhyde ou de cétone deux molécules de chlorhydrate de semicarbazide en présence de quantités de soude variant de 0 à 3 molécules. Mais le titrage acidimétrique n'étant pas possible il a fallu chercher une autre méthode de dosage pour permettre de suivre la réaction.

BARTLETT (37), indique que la semicarbazide absorbe quantitativement 2 I² suivant l'équation:



(37) BARTLETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, t. 54, p. 2853.

avec une vitesse suffisamment grande dans un milieu tampon de p_H 7 pour que cela permette le dosage de ce réactif.

Quelques essais préliminaires nous ont montré que cette méthode pouvait être appliquée en utilisant le tampon p_H 7,5 (phosphate disodique et phosphate monopotassique) qui nous servi au dosage iodométrique de l'hydroxylamine à condition d'employer un excès d'iode que l'on détermine en retour à l'hyposulfite; le titrage direct à l'iode n'est pas constant et consomme une quantité d'iode inférieure à $2I^2$. Mais nous avons constaté que les semicarbazones étaient attaquées par l'iode, aussi nous nous sommes arrêtés à la technique suivante:

Les solutions de cétone et de réactif étant préparées séparément comme nous l'avons indiqué pour les mesures d'oximation, sont refroidies à 0° et mélangées au temps zéro. On fait alors des prélèvements de 10 cm^3 que l'on agite dans décanteur avec 50 cm^3 d'eau et 30 cm^3 d'éther. La couche aqueuse est séparée et versée dans un erlenmeyer contenant 30 cm^3 de tampon phosphate de p_H 7,5, puis 30 cm^3 d'eau distillée sont de nouveau agités avec l'éther restant dans le décanteur et ajoutés au contenu de l'erlenmeyer. On y incorpore alors 50 cm^3 d'iode N/10 et l'on titre immédiatement l'excès d'iode avec de l'hyposulfite N/10.

Lorsqu'il n'y a pas de semicarbazone formée 40 cm^3 d'iode sont consommés et lorsque la réaction est complètement terminée, la quantité d'iode absorbée n'est plus que de 20 cm^3 . La lecture d'hyposulfite

au début est 10, et 30 à la fin de la réaction. Si n est la lecture d'hyposulfite au temps t , le pourcentage de semicarbazone est 5 (10 — n).

Un essai à blanc a montré que la semicarbazide était assez stable. En solution N/10 à 0° la base libre accuse une perte de 3 % en 72 heures; additionnée de une molécule de soude dans ces mêmes conditions, il y a 9 % de décomposé dans le même temps.

Oenanthol

Température 0°

Concentration N/10 en chlorhydrate, N/20 en aldéhyde

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
5	79	5	56
		10	70
		15	73
		120	86
2 Soude		3 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
15	28	10	28
30	30	20	40
60	37	40	57
240	59	240	79
480	69	480	80
1,320	80	1,720	99

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de semicarbazone*

Avec 0	molécule de soude		ε
1,2	—		ε
2	—		30
3	—		12

Piperonal

Température 0°
Concentration N/10 en chlorhydrate, N/20 en aldéhyde

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
5	51	5	90
10	70	15	100
20	83		
360	100		

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
5	71	15	16
20	100	60	17
		120	20
		960	20
		2.400	20

3 Soude	
Minutes	%
0	0
10	17
30	22
60	29
100	38
140	45
960	90

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de semicarbazone*

Avec 0	molécule de soude		3
1,2	—		ε
1,8	—		ε
2	—		non déterminable
3	—		60

Acétophénone

Température 0°

Concentration N/10 en chlorhydrate, N/20 en cétone

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
15	27	5	22
25	37	10	29
35	41	20	39
60	46	30	46
120	61	50	53
300	82	70	62
		240	97

1,8 Soude		2 Soude	
Minutes	%	Heures	%
0	0	0	0
10	17	2	14
20	25	4	18
40	30	8	16
80	39	24	17
100	44		
300	73		
480	88		

2,2 Soude		3 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
1/2	13	20	15
1	16	30	15
2	20	30	15
4	20	40	15
24	20	140	15

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de semicarbazone*

Avec 0	molécule de soude		18
1,2	—		11
1,8	—		40
2	—		non déterminable
2,2	—		non déterminable
3	—		non déterminable

Cyclohexanone

Température 0°

Concentration N/10 en chlorhydrate, N/20 en cétone

0 Soude		1,2 Soude	
Minutes	%	Minutes	%
0	0	0	0
10	62	5	83
25	68	20	84
60	68		

2 Soude		3 Soude	
Heures	%	Heures	%
0	0	0	0
1	27	1/2	18
15	44	1	22
39	60	15	60
		25	71
		39	79

*Temps en minutes nécessaires
à l'obtention de 30 % de semicarbazone*

Avec 0 molécule de soude	ε
1,2 —	ε
2 —	180
3 —	180

Les mesures précédentes nous montrent que la vitesse de formation des phénylhydrazones et celle de formation des semicarbazones semblent se comporter comme celle des oximes, mais la soude ne paraît pas apporter une accélération aussi grande.

L'action de la semicarbazide libre sur l'acétophénone et le pipéronal est rapidement limitée même en présence de soude. Les semicarbazones et les phénylhydrazones étant peu solubles, l'étude de ces réactions est rendue difficile par la formation abondante des précipités, qui dans certains cas doivent déplacer l'équilibre et relèvent la limite. Quoi qu'il en soit l'observation des tableaux montre que dans tous les cas le maximum de vitesse est obtenu en utilisant le mélange de chlorhydrate et de base et la technique proposée pour la préparation des oximes sera avantageusement suivie pour préparer les phénylhydrazones et les semicarbazones.

CONCLUSIONS

Dans le présent travail nous nous sommes proposés de poursuivre l'étude de la vitesse de formation des oximes déjà commencée en 1927 et présentée dans une thèse d'Université à Nancy, où nous avons montré par l'étude de l'oximation de quelques cyclohexanones substituées que la théorie de l'empêchement stérique se vérifiait bien.

Nous avons cherché quelle était l'influence exercée par des quantités variables de soude, sur la vitesse de réaction du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les cétones, et avons reconnu que l'hydroxylamine libre réagissait *toujours beaucoup plus lentement* que le chlorhydrate seul, ou additionné de quantités de soude différentes de l'équivalent. Ainsi en prenant comme unité le temps nécessaire à l'obtention de 30 % d'oxime avec le chlorhydrate d'hydroxylamine, on trouve qu'avec la base libre, il faut 12 fois plus de temps pour la butyrone, 36 pour la pinacoline, 68 pour l'acétophénone, 11 pour la benzophénone et 52 pour la cyclohexylcyclohexanone.

Ces résultats furent ensuite généralisés sur quelques aldéhydes. Seules les oxyaldéhydes présentent un minimum de vitesse pour une quantité supérieure à l'équivalent, mais cela se conçoit, une partie de la

soude étant nécessaire à la neutralisation de l'oxydryle.

Cette étude nous a permis de trouver que les conditions les plus favorables pour l'obtention des oximes consistaient à chauffer une molécule de cétone ou d'aldéhyde avec 2 molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,2 molécules de soude; on obtient ainsi une vitesse plus grande, et une plus grande stabilité du réactif qu'avec la base, une limite plus élevée qu'avec le chlorhydrate. Nous avons ainsi obtenu les oximes des cétones suivantes, qui n'avaient jamais pu être préparées par les méthodes habituelles, ni même avec le réactif de CRISMER, considéré comme le plus efficace dans les cas difficiles:

Diméthylallyl==, méthyléthylallyl==, éthyldiallyl==, diéthylallyl== acétophénones.

Nous avons montré que chez les acétophénones substituées, la vitesse d'oximation décroît avec l'encombrement apporté par des radicaux méthyle, éthyle, allyle. Ainsi les temps nécessaires à l'obtention de 30 % d'oxime à 30° sont dans les rapports suivants:

Acétophénones	
Ethylacétophénone	1,3
Diméthylacétophénone	4,0
Diéthylacétophénone	6,2
Triméthylacétophénone	7
Diméthylallylacétophénone	37
Ethylallylacétophénone	205
Méthyléthylallylacétophénone	425
Ethyldiallylacétophénone	5.000 (val. extrapolée)
Diéthylallylacétophénone	9.500 (val. extrapolée)

Dans les mêmes conditions à 69° on trouve que l'éthylallylacétophénone va deux fois plus vite que la méthyléthylallyl=, 25 fois plus vite que l'éthylallyl=, 48 fois plus vite que la diéthylallyl=.

Par l'ensemble des résultats la théorie de l'empêchement stérique se trouve donc bien confirmée quoique la vitesse de la diallyléthylacétophénone soit plus grande que celle de la diéthylallyl=. Quelques mesures de vitesses de formation d'oxime dans des tampons de p_H variés nous ont montré que, quelque soit le tampon, les rapports de vitesses entre deux cétones sont constants et obéissent à la loi de l'empêchement stérique.

Ainsi l'acétophénone réagit en moyenne 1,5 fois plus vite que l'éthyl= et 4,9 fois plus vite que la diméthylacétophénone.

Enfin en dernier lieu nous avons montré que la vitesse de formation des phénylhydrazones et celle des semicarbazones semblent suivre les mêmes variations que celle des oximes lorsqu'on fait varier l'acidité ou la basicité du milieu réactionnel.

Ici encore, nous indiquons comme technique pour la préparation des phénylhydrazones et des semicarbazones l'emploi de deux molécules de chlorhydrate de phénylhydrazine ou de semicarbazide additionnés de 1,2 molécules de soude pour une molécule d'aldéhyde ou de cétone.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
<i>Historique de l'oximation</i>	7
CHAPITRE PREMIER. — <i>Vitesses d'oximation des aldéhydes et des cétones par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de quantités variables de soude</i> ..	
<i>Oximation des cétones</i>	23
Action d'une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine sur une de cétone	23
Oximation de la butyrone	25
Oximation de la pinacoline	30
Oximation de l'acétophénone	32
Oximation de la benzophénone	34
Oximation de la cyclohexylcyclohexanone	36
Action de deux molécules de chlorhydrate d'hydroxylamine sur une de cétone	39
Influence de la température et de la concentration en alcool	42
<i>Oximation des aldéhydes</i>	50
Cinnanthol	50
Benzaldéhyde	51
Piperonal	52
Paranitrobenzaldéhyde	53
Paradiméthylaminobenzaldéhyde	55
Orthooxybenzaldéhyde	56

	Pages
Paraoxybenzaldéhyde	58
Orthovanilline	61
Vanilline	63
Aldéhyde thymotique	65
CHAPITRE II. — <i>Vitesses d'oximation de quelques cétones en fonction de la structure</i>	71
<i>Etude de la décomposition de l'hydroxylamine</i> ..	72
<i>Oximation des acétophénonnes substituées</i>	77
Ethylacétophénone	77
Diméthylacétophénone	80
Diéthylacétophénone	82
Triméthylacétophénone	83
Diméthylallylacétophénone	85
Ethylallylacétophénone	87
Méthyléthylallylacétophénone	89
Ethylallylallylacétophénone	91
Diéthylallylacétophénone	93
CHAPITRE III. — <i>Vitesses d'oximation des cétones en présence de tampons</i>	99
<i>Etude du dosage de l'hydroxylamine</i>	100
<i>Mesures de vitesses d'oximation</i>	105
Préparation des tampons	105
Mesures	107
Oximation de l'acétophénone	108
Oximation de l'éthylacétophénone ...	111
Oximation de la diméthylacétophénone.	112
CHAPITRE IV. — <i>Vitesses de formation des phénylhydrazones et des semicarbazones</i>	117

	Pages
<i>Phénylhydrazones</i>	118
Action d'une molécule de chlorhydrate de phénylhydrazine sur une de cétone	119
Piperonal	119
Cyclohexanone	121
Action de deux molécules de chlorhydrate de phénylhydrazine sur une de cétone	122
Piperonal	122
Acétophénone	123
Cyclohexanone	124
<i>Synthèses</i>	125
Oenanthol	127
Piperonal	128
Acétophénone	129
Cyclohexanone	131
<i>Conclusions</i>	133

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

LES ÉTATS MÉSOMORPHES

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 17 Juillet 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 18 Juillet 1936.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

L. BRUNTZ.



